

SÉRIE A, N° 141
N° D'ORDRE : 163.

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ

PAR

Alexandre GÖRÖG

Ingénieur Chimiste

1^{re} THÈSE. — Recherches sur la fabrication du sulfure de carbone.

2^e THÈSE. — Propositions données par la Faculté.

Soutenues le 5 juillet 1926 devant la Commission d'examen.

Président : M. C. CHABRIÉ

Examineurs : { M. V. AUGER
M. A. GUILLET

PARIS

IMPRIMERIE DE LA FACULTÉ DE MÉDECINE

JOUVE & C^{ie}, ÉDITEURS

15, RUE RACINE, 15

1926

SÉRIE A, N° 141

N° D'ORDRE : 163

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ

PAR

Alexandre GÖRÖG

Ingénieur Chimiste

1^{re} THÈSE. — Recherches sur la fabrication du sulfure de carbone.

2^e THÈSE. — Propositions données par la Faculté.

Soutenues le 5 juillet 1926 devant la Commission d'examen.

Président : M. C. CHABRIÉ

Examineurs : { M. V. AUGER
 { M. A. GUILLET

PARIS

IMPRIMERIE DE LA FACULTÉ DE MÉDECINE

JOUBE & C^{ie}, ÉDITEURS

15, RUE RACINE, 15

1926

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

MM.

Doyen MOLLIARD, *Professeur*. Physiologie végétale.

Doyen honoraire P. APPELL.

Professeurs honoraires. { P. PUISEUX.
V. BOUSSINESQ.
A. JOANNIS.
H. LE CHATELIER,
H. LEBESGUE.
A. FERNBACH.

Professeurs ÉMILE PICARD Analyse supérieure et algèbre supérieure.
KOENIGS Mécanique physique et expérimentale.
GOURSAT Calcul différentiel et calcul intégral.
JANET Electrotechnique générale.
WALLERANT Minéralogie.
ANDOYER Astronomie.
PAINLEVÉ Mécanique analytique et mécanique céleste.
HAUG Géologie.
Gabriel BERTRAND Chimie biologique.
M^{me} P. CURIE Physique générale et radioactivité.
CAULLERY Zoologie (Évolution des êtres organisés).
C. CHABRIÉ Chimie appliquée.
G. URBAIN Chimie minérale.
Émile BOREL Calcul des probabilités et Physique mathém.
MARCHIS Aviation.
JEAN PERRIN Chimie physique.
ABRAHAM Physique.
CARTAN Géométrie supérieure.
LAPICQUE Physiologie générale.
VESSIOT Théorie des groupes et calcul des variations.
COTTON Physique générale.
DRACH Application de l'analyse à la géométrie.
C. FABRY Physique.
Charles PÉREZ Zoologie.
LEBUC Physique théorique et physique céleste.
Léon BERTRAND Géologie appliquée et géologie régionale.
LESPIEAU Théories chimiques.
RABAUD Biologie expérimentale.
PORTIER Physiologie comparée.
BLAISE Chimie organique.
DANGEARD Botanique.
MAURAIN Physique du globe.
MONTÉL Mécanique rationnelle.
WINTREBERT Anatomie et Histologie comparées.
DUBOSCQ Biologie maritime.
JULIA Mathématiques générales.
JOB Chimie générale.
N Géographie physique.
N Chimie (Enseignement P. C. N.).

Professeurs adjoints. { HÉROUARD Zoologie.
RÉMY PERRIER Zoologie (Enseignement P.C.N.).
SAGNAC Physique théorique et physique céleste.
PÉCHARD Chimie (Enseignement P.C.N.).
AUGER Chimie analytique.
M. GUICHARD Chimie minérale.
GUILLET Physique.
MAUGUIN Minéralogie.
BLARINGHEM Botanique.
MICHEL-LÉVY Pétrographie.
DEREIMS Géologie.
DONGIER Physique du globe.

Secrétaire Daniel TOMBECK.



A MONSIEUR LE PROFESSEUR V. AUGER

*Hommage respectueux et recon-
naissant.*

TABLE DES MATIÈRES

	Pages
<i>Introduction</i>	11
<i>Méthodes analytiques</i>	18
Dosage de l'hydrogène sulfuré.....	19
Dosage du cuivre.....	21
Dosage de l'oxysulfure de carbone et de l'acide carbonique.....	22
Dosage du sulfure de carbone	24
<i>Réaction qui se produisent lors de la formation du sulfure de carbone</i>	27
Influence de la température.....	37
La vitesse de réaction.....	41
Etude des phases successives de la réaction.....	44
Compositions des gaz obtenus dans l'industrie.....	49
<i>Essais de transformation de l'hydrogène sulfuré en sulfure de carbone</i>	52
L'hydrogène sulfuré et le charbon.....	52
Action de l'oxygène et du charbon sur l'hydrogène sulfuré.....	64
Action du gaz carbonique sur l'hydrogène sulfuré...	67
Action de l'acide carbonique et du carbone sur l'hydrogène sulfuré.....	69

Action de l'oxyde de carbone sur l'hydrogène sulfuré.	71
Action de l'oxyde de carbone et du charbon sur l'hydrogène sulfuré.....	74
Action de l'acide sulfureux sur l'hydrogène sulfuré..	75
<i>Recherches sur la décomposition du sulfure de carbone sous l'influence de l'hydrogène et de l'eau.....</i>	<i>80</i>
Sulfure de carbone et hydrogène.....	80
Action de l'hydrogène sur le sulfure de carbone en présence de charbon.....	84
Action de l'eau sur le sulfure de carbone.....	86
Action de l'eau sur le sulfure de carbone en présence de charbon.....	88
<i>Conclusions.....</i>	<i>93</i>

INDEX BIBLIOGRAPHIQUE

1. *Wurtz*. — Dictionnaire de chimie, 1870, t. I, partie II, p. 760.
1. *Moissan*. — Traité de chimie minérale, 1905, t. II, p. 307.
1. *Musspratt*. — Technische Chemie. Edition 4, t. VII, p. 1883.
1. *Fehling*. — Handwörterbuch der Chemie, 1878, t. III, p. 1092.
1. *Dammer*. — Handbuch der anorganischen Chemie, 1894, t. II, p. 39.
1. *Ullmann*. — Enzyklopédie der technischen Chemie, 1922, t. X, p. 182.
1. *Farbaky*. — Z. angew. Chem., 1894, p. 225.
2. *Lampadius*. — Gehlens n. allg. I. Chem. Phys., II, p. 192.
2. — I. prakt. Chem., t. IV, p. 451.
3. *De Koninck*. — Traité de chimie analytique minérale, 1918, t. IV, p. 283.
4. *Treadwell*. — Chimie analytique, 1912, t. II, p. 638.
5. *Jork Schwartz*. — Chem. zeit., 1888, XII, p. 1018.
6. *Lunge-Berl*. — Chemisch-technische untersuchungsmethoden 1923, t. III, p. 89.
7. *Treadwell*. — Analytische Chemie, 1921, t. II, p. 657.
8. *Stock (A.) und Kuss (E.)*. — Ber. chem. Gesell., 1919, t. I, p. 657.
9. *Rassow und Hoffmann*. — I. prakt. Chem., CIV, p. 207.

10. *Lunge-Berl.* — Chemisch-technische Untersuchungsmethoden, 1923, t. III, p. 88.
11. — Chemisch-technische Untersuchungsmethoden, 1923, t. III, p. 232.
12. *André.* — B. Soc. Chem., 1923, 33, t. IV, p. 1671, 1678-1681.
13. *Lunge-Berl.* — Chemisch-technische Untersuchungsmethoden, 1923, t. III, p. 843.
14. *Harding (E.-P.) und Doran (I.).* — Chem. Centr. Bl., 1908, t. I, p. 1093.
15. *Berthelot.* — Bull. Soc. Chim., 1877, XXVII, p. 157.
16. *Stock (A.) und Kuss (E.).* — Ber. chem. Gesell., 1917, t. I, p. 163.
17. *Mariller (Ch.).* — La carbonisation des bois, 1924.
18. *Mixter.* — Am. I. Sc., 1893, 45, t. III, p. 373.
19. *Wibot.* — Rec. Pays-Bas, 38, p. 159.]
20. *Sidot.* — C. R., 1869, LXIX, p. 1303.
21. *Berthelot.* — B. Soc. Ch., 1869, p. 450.
22. *Stein.* — I. pradt. Chem., 106, p. 316.
23. *Arctowsky.* — Bull. Acad. Belg., 3^e série, 29, p. 286.
24. — Z. anorg. Chem., 6, p. 253.
25. *Gardner.* — Chem. Centr. Bl., 1910, t. II, p. 1188.
26. *Dixou and Russel.* — Proc. chem. Soc., 1899, 15, p. 114.
27. *Stock (A.) und Practorius (P.).* — Ber. chem. Gesell., 1912, t. III, p. 3568.
28. *Koref.* — Z. anorg. Chem., 1910, 66, p. 73.
29. *Stock (A.) und Seelig (P.).* — Ber. chem. Gesell., 1919, t. I, p. 681.
30. *Meyer (R.) und Schuster (S.).* — Ber. chem. Gesell., 1911, 44, p. 1931-1943.

1. *Stoch (A.), Siecke (W.) und Rohlaud (E.).* — Chem. Centr. Bl., 1924, t. II, p. 2675.
 32. *Sewis (G.-M.) and Sacey (W.-N.).* — Amer. chem. Soc., 37 p. 1976.
 33. *Walter (A.).* — D. R. P., 12i, n° 306, 220.
 34. — Tableannuelle de constantes, etc., 1925, vol. V, partie I, p. 239.
 35. *Görög (A.).* — Brevet hongr., n° G 5976, 1926.
 36. *Nerust.* — Chimie générale, 1923, t. II, p. 14.
 37. — Chem. Centr. Bl. 1904, I, p. 344.
 38. *Köhler.* — Ber. chem. Gesell., 11, p. 205.
 39. *Meyer (R.) und Schuster (S.).* — Chem. Centr. Bl., 1911, t. II, p. 535.
 40. *Gmelin-Kraut.* — Handbuch der anorganischen Chemie, I/3 p. 564.
 41. *Lewis and Lacey.* — Amer. chem. Soc., 37, p. 1976.
 42. *Scheurer-Kestner.* — C. R., 1892, 114, p. 296-298.
 43. *Berthelot.* — B. Soc. Ch. XI, 450.
 44. *Cossa (A.).* — Ber. chem. Gesell., 1868, I.
 45. *Witzek.* — Chem. Centr. Bl., 1903, t. I, p. 1052.
 46. *Sabatier (P.) et Espil.* — B. Soc. Ch., 1914, XV, p. 228.
 47. *Witzek (R.).* — Ber. chem. Gesell., 1911, p. 1931.
-

PREMIÈRE THÈSE

RECHERCHES

SUR LA

FABRICATION DU SULFURE DE CARBONE

INTRODUCTION

La fabrication du sulfure de carbone, bien que peu connue, est cependant très importante, parce qu'elle consomme de grandes quantités de matières premières et donne un produit final qui, bien que très peu coûteux, représente par sa grosse production annuelle, une valeur considérable.

Quatre grandes usines fonctionnent en France à Marseille, Lyon, Paris, Rouen, ayant chacune une capacité de production de 10 tonnes par jour, soit 1.200 wagons par an.

La littérature concernant cette fabrication est peu développée. Il est difficile de trouver un livre la concernant tout entière ; seuls, les grands manuels de chimie donnent quelques renseignements(1). Nous trouvons cependant quelques mémoires, publiés çà

et là, concernant les réactions qui se produisent lors de la fabrication du sulfure de carbone. Ces communications sont peu nombreuses, et concernent en général des recherches théoriques dont les résultats ne présentent pas de relations directes avec le problème industriel. Cependant la marche de la fabrication est en pratique réglée, les usines travaillant d'après des méthodes mises au point par une longue expérience ; en gros, les mêmes pour les diverses usines et ne différant que dans les petits détails, mais les réactions qui se produisent ici n'ont pas été suffisamment étudiées au point de vue de la chimie pure ; aussi dans les différentes usines règnent des opinions différentes en ce qui concerne des détails quelquefois assez importants. C'est, avec la louable inertie des grandes usines, la raison qui fait que les modifications nouvelles déjà pratiquées avec succès dans un établissement ne sont pas adoptées dans un autre. Les plus grandes différences concernent la température ; ici on travaille à 830 degrés, là à 950 degrés et même à 1.000 degrés.

Les renseignements, donnés dans les rares études, sont très vagues, la température est qualifiée de rouge, rouge sombre, etc..., le rendement d'assez mauvais. Ce n'est que dans le traité récent d'Ullmann que la température optimum de 800 à 900 degrés est indiquée, ainsi qu'un rendement de 88 à 90 0/0 du soufre mis en action. De même, en ce qui concerne les produits accessoires, ce n'est que récemment qu'on a publié une analyse des gaz, sans donner

toutefois leur volume total rapporté à une certaine quantité de soufre. Or, les pertes sont proportionnées à cette quantité.

Le but de ce présent travail est l'étude des réactions qui ont lieu lors de la fabrication du sulfure de carbone, la détermination quantitative des produits accessoires qui se forment en même temps que ce dernier et la recherche des causes de ces réactions accessoires et du moyen de les éviter, enfin la détermination de la meilleure température pour la fabrication industrielle.

Le sulfure de carbone (appelé aussi bisulfure de carbone, carbure de soufre, alcool du soufre, soufre liquide, liquide de Lampadius, etc...) a été obtenu pour la première fois par Lampadius (1796) lors de la distillation d'une houille pyriteuse (2). Ces propriétés ont été déterminées par Clément et Désormes, Thénard et Vauquelin.

Schrøtter construisit en 1838 le premier appareil destiné à une fabrication industrielle. C'était une cornue en terre cuite d'un diamètre de 266 millimètres et d'une hauteur de 628 millimètres. En Angleterre, Jesse-Fischer avait déjà, en 1843, produit plusieurs tonnes de sulfure de carbone.

Cette fabrication se développa surtout en France. Les appareils de Peroncel étaient déjà utilisés en 1850 dans les usines ; ce sont des cornues cylindriques en fonte, de 2 mètres de hauteur et 0 m. 30 de diamètre, mises verticalement dans un four. Les vapeurs qui s'en dégagent passent d'abord dans une

tourie en terre cuite où la plus grosse partie des vapeurs de soufre se condensent ; les vapeurs de sulfure de carbone sont condensées à leur tour dans un réfrigérant de forme spéciale. Comme il ressortira des conclusions de ce travail, cette installation, à certains points de vue, convient mieux à la nature de la fabrication que les appareils actuels. Gérard et Aubert se servaient aussi d'une cornue en fonte haute de 2 mètres, mais de section elliptique, de 1 mètre sur 40 centimètres de diamètre, donc presque semblable, quant aux dimensions, aux cornues actuelles. Ces installations comportaient aussi un récipient destiné à arrêter les vapeurs du soufre.

Le développement de la fabrication du sulfure de carbone et de son emploi pratique est dû surtout à Deiss. C'est le premier qui ait travaillé avec de grandes cornues en terre glacées intérieurement ; on a employé ensuite les appareils de Gaby Caselat et Huillard. De nos jours, les usines modernes sont installées par la maison Eckelt de Berlin. Tous les appareils précédents fonctionnent d'après les mêmes principes.

L'Amérique possède la seule installation dont le four est chauffé électriquement.

On prépare le sulfure de carbone en faisant passer des vapeurs de soufre sur une couche de charbon chauffé à haute température. D'après Moissan, on peut utiliser le coke. D'autres auteurs remplacent le soufre par la pyrite. Mais à ma connaissance, les

usines emploient exclusivement comme point de départ, le soufre et le charbon de bois.

Une étude des matières premières ne saurait prendre place ici. Il y a lieu seulement de faire remarquer qu'on doit employer les meilleurs charbons de bois, avec une teneur en carbone aussi grande que possible et une teneur en hydrogène aussi faible que possible ; ce charbon doit être parfaitement desséché avant le chargement. Le soufre doit être aussi riche que possible et ne pas comporter de produits bitumineux.

La formation du sulfure de carbone suivant la



réaction exige une certaine quantité de chaleur et comme la vitesse de la réaction n'est satisfaisante qu'aux hautes températures, il y a lieu d'opérer à une température élevée. A l'heure actuelle, les installations sont ainsi comprises. On emploie de grandes cornues en fonte, d'une hauteur de 2 m. 20 et de section elliptique (115 sur 75 cm.), dont l'intérieur est revêtu d'une paroi de 6 à 8 centimètres, formée d'une masse de chamotte agglomérée par un sirop de mélasse. Après chauffage progressif, ce revêtement forme une espèce de cornue en terre. L'extérieur de la cornue en fonte est revêtu par une maçonnerie en briques de chamotte. Ces deux précautions sont nécessaires, parce que le fer est d'une part attaqué par le soufre, d'autre part rapidement oxydé par les gaz de combustion à cette température.

Ces cornues sont entourées d'une haute maçonnerie réfractaire de telle sorte qu'une cheminée subsiste entre les deux maçonneries. On installe en général une cornue par four ; cependant il existe encore aujourd'hui des fours avec deux ou même quatre cornues.

Les fours sont chauffés par des gaz provenant d'une installation de gazogène.

Nous considérerons, au cours de ce travail, l'influence de la température, mais nous ne nous occuperons pas des méthodes de chauffage. Cette question étant très bien étudiée par la science technique, nous nous bornerons simplement à indiquer que de fortes améliorations devraient être apportées à un certain nombre d'usines.

Les gaz de combustion traversent le récupérateur et se rendent ensuite dans la cheminée.

Les vapeurs de sulfure de carbone qui sortent de la cornue en contenant une certaine proportion de vapeur de soufre et de gaz accessoire passent par des tuyaux épais et entrent dans des réfrigérants de forme spéciale où le sulfure de carbone se condense et s'amasse sous l'eau.

On a essayé, par divers moyens, d'utiliser les gaz incondensables, qui font perdre une certaine quantité de soufre, mais ces méthodes sont loin d'être parfaites, le soufre récupéré coûtant sensiblement aussi cher que le soufre acheté sur le marché. Aussi la plupart des usines laisse-t-elle échapper ce gaz dans l'air mais elles ne consentent à cette perte,

que parce qu'elles ne se rendent pas compte de son importance. La suite de ce travail montrera que la quantité des gaz ainsi dégagés est très grande et que la perte ainsi causée s'élève en général à 10 % 15 % même du soufre utilisé, si on emploie un charbon de bois riche en hydrogène. Il n'est donc pas étonnant que le rendement ne soit que 88 à 90 % si l'usine marche très bien. C'est-à-dire que 100 kilogrammes de soufre donnent 100 kilogrammes environ de sulfure de carbone au lieu de 118 correspondant au rendement théorique.

On peut en passant mentionner qu'un petit nombre de brevets ont été pris relativement à la fabrication du sulfure de carbone à partir de matières premières autres que le soufre et le charbon, mais que ces brevets sont en général inutilisables.

MÉTHODES ANALYTIQUES

Au cours de ce travail, il a fallu doser dans leur mélange, les composés suivants H^2S , CO^2 , COS , CO , H^2 et dans quelques cas encore O^2 , N^2 et SO^2 . Plusieurs méthodes permettent de faire l'analyse de pareils mélanges. Elles sont en général très semblables, bien que chaque expérimentateur les utilise avec de nouvelles modifications, ce qui est une preuve que ces méthodes ne sont pas parfaites. Comme la plus grande importance devait être attachée ici à la détermination de l'hydrogène sulfuré, il a fallu combiner les méthodes analytiques de manière à obtenir toujours intégralement ce produit. C'est pourquoi il n'était pas possible de recueillir les gaz dans un gazomètre, étant donné que l'eau absorbe de grandes quantités d'hydrogène sulfuré (3,1 fois son volume à 17° d'après Carius) et que d'autre part l'hydrogène sulfuré attaque le mercure. Pourtant on a quelquefois travaillé en recueillant directement les gaz dans la burette de l'appareil d'Orsat et en déterminant leur proportion d'après les méthodes d'analyse des gaz, c'est-à-dire en mesurant la diminution de volume lors de leur absorption au moyen d'un réactif approprié. On a opéré ainsi toutes les fois

qu'il y a eu lieu de contrôler en vue d'éviter les erreurs grossières, les résultats obtenus par la titrimétrie ou la gravimétrie ou poursuivre les phases des réactions. Dans ce cas, l'hydrogène sulfuré a été dosé aussi dans le liquide de garde.

La marche de l'analyse était la suivante : les gaz sortant du tube à réaction traversent un réfrigérant relié à un récipient destiné à recueillir le sulfure de carbone condensé, puis trois flacons laveurs remplis d'une solution de sulfate de cuivre dans l'acide sulfurique, destinée à absorber l'hydrogène sulfuré (3). Le précipité ne doit se former que dans les deux premiers laveurs, le troisième servant de témoin. Les gaz traversent aussi deux laveurs contenant une solution ammoniacale de chlorure de calcium qui absorbe l'oxysulfure de carbone et le gaz carbonique. Enfin il passe dans un laveur à acide sulfurique, qui retient les vapeurs d'ammoniaque ; les gaz restants sont recueillis sur l'eau dans un gazomètre. Comme on a pu remarquer que la solution acide de sulfate de cuivre absorbe outre l'hydrogène sulfuré de petites quantités d'autres gaz et comme, par suite de la diminution du volume des gaz lors de la précipitation de l'hydrogène sulfuré, une certaine quantité de sulfure de carbone se condense aussi dans ces laveurs (les gaz étant quelquefois saturés par les vapeurs de sulfure de carbone), on a, après la fin de l'expérience, chauffé les laveurs à sulfate de cuivre jusqu'à l'ébullition en faisant passer un fort courant d'azote ; ce courant

traverse tous les laveurs, l'azote est également recueilli dans le gazomètre. Dans les gaz ainsi recueillis on a dosé, par les méthodes de l'analyse des gaz, le sulfure de carbone, l'oxyde de carbone et l'hydrogène.

Dosage de l'hydrogène sulfuré.

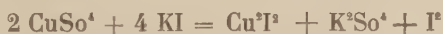
Pour doser l'hydrogène sulfuré, on s'est servi d'une solution concentrée de sulfate de cuivre dans l'eau mélangée à un égal volume d'acide sulfurique à 60 degrés. L'addition d'acide sulfurique diminue fortement la solubilité du sulfate de cuivre ; on laisse reposer le mélange plusieurs jours, une grande partie du sulfate de cuivre se dépose au fond du flacon ; on décante la solution et on ajoute une petite quantité d'eau pour éviter une nouvelle précipitation. Dans cette solution le cuivre est dosé par la méthode iodométrique. La solution ainsi préparée ne contient que 11 à 12 milligrammes de cuivre par centimètre cube. Il sera donc nécessaire en général d'en employer une grande quantité pour absorber tout l'hydrogène sulfuré. On prend une quantité mesurée de cette solution et, après l'absorption du gaz, on filtre le précipité sur un filtre sec. On prend une partie aliquote de la solution filtrée et on détermine sa teneur en cuivre. La différence avec la teneur primitive donne la quantité d'hydrogène sulfuré suivant la réaction



Pour préparer la solution de cuivre, on ne peut prendre que le sulfate de cuivre, les autres sels ne donnant pas un sulfure pur.

Dosage du cuivre.

Dix centimètres cubes de la solution très acide de sulfate de cuivre sont neutralisés par l'addition d'une solution de soude à 33 % jusqu'à commencement du précipité permanent. On ajoute alors 5 centimètres cubes d'acide acétique à 20 % qui doit dissoudre complètement le précipité et acidifier la solution. Après refroidissement, on ajoute 10 centimètres cubes d'une solution d'iodure de potassium à 20 %. Le cuivre précipite à l'état d'iodure cuivreux insoluble et chaque atome de cuivre met en liberté un atome d'iode (4).



On dose l'iode mis en liberté au moyen d'une solution décimale d'hyposulfite de soude. Comme la solution décolorée par l'hyposulfite se recoloré au bout de peu de temps, on ajoute après décoloration, 10 centimètres cubes de cette solution d'hyposulfite dont on détermine ensuite l'excès au moyen d'une solution décimale d'iode. Il est possible avec une certaine habitude, de doser directement à l'hyposulfite. Les relations sont ici les suivantes :

$$1 \text{ Cu} = 1 \text{ H}^2\text{S} = 1 \text{ I ou}$$

$$1.000^{\text{cc}} \frac{n}{10} \text{ I} = 6,357^{\text{gr}} \text{ Cu} = 3,4086^{\text{gr}} \text{ H}^2\text{S} = 2,240^{\text{cc}} \text{ H}^2\text{S}$$

Il n'a pas été possible d'utiliser, pour le dosage de l'hydrogène sulfuré, son absorption par une solution d'iode, bien que le mode opératoire soit plus simple parce que d'après York Schwartz (5), cette solution absorbe aussi l'oxysulfure de carbone.

Dosage de l'oxysulfure de carbone et de l'acide carbonique

Nous ne décrirons pas ici les diverses méthodes proposées pour cette détermination (5,6). Nous rappellerons seulement la meilleure méthode décrite par Treadwell (7) ; on fait une première détermination sur un échantillon que l'on absorbe par une solution d'iode ; on dose l'iode en excès. Sur un deuxième échantillon on détermine l'hydrogène sulfuré, l'oxysulfure de carbone et le gaz carbonique en les absorbant dans une solution ammoniacale de chlorure de calcium.

Il était impossible ici d'opérer sur deux échantillons parce que d'une part on ne pouvait pas recueillir les gaz dans un gazomètre, d'autre part on ne peut pas prendre directement deux échantillons à la sortie du tube à réaction, parce que les gaz ont une composition différente d'un moment à l'autre : c'est pourquoi on a dosé l'hydrogène sulfuré au moyen de la solution acide de sulfate de soude, qui ne réagit que très lentement sur l'oxysulfure de carbone (8) et après avoir chassé les gaz éventuellement absorbés au moyen d'un courant d'azote, on

les a fait passer dans la solution ammoniacale de chlorure de calcium. L'oxysulfure donne avec l'ammoniaque du thiocarbamate d'ammonium et l'acide carbonique du carbamate d'ammonium. Cette solution oxydée par une solution neutre d'eau oxygénée donne du sulfate et du carbonate d'ammonium ; ce dernier donne immédiatement avec le calcium, un précipité insoluble en solution ammoniacale. Ce précipité est filtré et sa quantité déterminée gravimétriquement ou acidimétriquement ; on connaît ainsi l'acide carbonique correspondant tant à l'acide carbonique contenu dans le gaz, qu'à l'oxysulfure de carbone.

Dans le filtrat, on précipite le sulfate de baryum ce qui donne l'oxysulfure de carbone. En retranchant de l'acide carbonique du carbonate de calcium la quantité correspondante à l'oxysulfure de carbone on connaît l'acide carbonique primitif.

Pour ce qui concerne l'oxydation de la solution ammoniacale, il y a lieu de suivre le mode opératoire de Rassow et Hoffmann (9). On ajoute l'eau oxygénée par petites portions ; à chaque fois la solution jaunit, mais se décolore rapidement ; on s'arrête quand, en ajoutant une nouvelle portion, la solution ne se colore plus ; l'oxydation est alors terminée. On évite ainsi que, par suite d'un trop grand excès d'eau oxygénée, un précipité de $\text{CaO}^2 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$ ne se forme. Ce précipité a été observé par Schoene : d'après lui il se redissout à l'ébullition. J'ai toujours fait l'oxydation en ajoutant 10 centimètres cubes d'une solu-

tion d'eau oxygénée à 10 % ; cependant, quelquefois ayant ajouté une quantité trop forte d'eau oxygénée, j'ai observé un précipité qui semblait n'être pas du carbonate de calcium, mais qui ne se redissolvait pas à l'ébullition. Ce précipité dissous dans l'acide chlorydrique dilué n'a pas donné lieu à un dégagement gazeux notable ; ces déterminations ont été rejetées ; il y a donc lieu d'éviter la formation de ce précipité.

Une autre cause d'erreur est la réaction du sulfure de carbone sur l'ammoniaque pour donner du dithiocarbamate d'ammonium. Des expériences de contrôle m'ont montré que cette réaction a lieu, mais que sa vitesse est assez faible pour ne pas changer les résultats de l'analyse.

Dosage du sulfure de carbone.

Nous ne décrirons pas toutes les méthodes employées ; nous signalerons seulement, pour mémoire, la méthode à la triéthylphosphine (10) et la méthode à la phénylhydrazine (11).

En général, quand de grandes quantités de sulfure de carbone ont été obtenues, — lors de la préparation du sulfure de carbone à partir du soufre et du charbon de bois — la quantité condensée a été pesée et les vapeurs contenues dans les gaz, absorbées au moyen d'une solution alcoolique de potasse concentrée (une partie de solution concentrée de potasse et une partie d'alcool à 96°).

Lors des expériences concernant la préparation du sulfure de carbone à partir d'hydrogène sulfuré, nous avons cherché à obtenir le sulfure de carbone sous forme liquide. Pour cela, les vapeurs de ces corps ont été absorbées dans du pétrole, l'augmentation de volume du pétrole donnant le volume du sulfure de carbone liquide; les vapeurs non condensées ont été dosées par les méthodes de l'analyse des gaz; le sulfure de carbone liquide était extrait par distillation fractionnée de sa solution dans le pétrole. Afin de doser le sulfure de carbone dans ce distillat, il était lavé au moyen d'une solution de sulfate de cuivre, qui enlevait l'hydrogène sulfuré, puis agité avec une solution alcoolique de potasse concentrée. Il se forme du xanthogénate de potasse. On ajoute de l'acide acétique jusqu'à réaction acide; on peut alors titrer directement ce xanthogénate au moyen d'une solution d'iode (12), mais il est préférable de précipiter le xanthogénate de cuivre au moyen d'une solution titrée de sulfate de cuivre, dont on dose l'excès (13, 14).

Comme nous l'avons dit plus haut, le sulfure de carbone a été dosé dans des gaz préalablement débarrassés d'hydrogène sulfuré, d'acide carbonique et d'oxysulfure de carbone, par absorption dans une solution alcoolique de potasse. On pouvait craindre que les vapeurs d'alcool, qui peuvent saturer les gaz restants, ne faussent les résultats du dosage eudiométrique de l'hydrogène et de l'oxyde de carbone. On ne peut arrêter les vapeurs d'alcool en faisant passer

les gaz, selon Berthelot (15), sur du chlorure de calcium fondu, l'appareil d'Orsat ne le permet pas ; elles ont été éliminées par absorption dans l'acide sulfurique fumant. Plusieurs contrôles ont montré que les gaz se rendant dans l'eudiomètre étaient exempts d'alcool.

Les gaz restants renferment de l'oxygène, de l'oxyde de carbone, de l'hydrogène et de l'azote ; ce dernier gaz ne peut être dosé à cause de l'excès indéterminé provenant du balayage des flacons laveurs. Les autres gaz ont été déterminés par des méthodes classiques d'analyse des gaz.

Quelquefois les gaz ont été recueillis directement dans la burette de l'appareil d'Orsat et l'analyse a été entièrement effectuée par les méthodes de l'analyse des gaz ; l'hydrogène sulfuré était tout d'abord absorbé dans la solution acide du sulfate de cuivre ; l'acide carbonique dans une solution aqueuse de soude à 33 % qui absorbe en une minute tout l'acide carbonique mais agit à peine sur l'oxysulfure de carbone ; ensuite l'oxysulfure de carbone était absorbé dans la solution ammoniacale du chlorure de calcium ; le reste du dosage comme précédemment.

RÉACTIONS QUI SE PRODUISENT LORS DE LA FORMATION DU SULFURE DE CARBONE

Ce travail a été entrepris en vue d'étudier d'un point de vue pratique, les conditions de la fabrication du sulfure de carbone. Des expériences ont été faites avec des charbons différents, charbons de bois, charbons de sucre, coke à des températures différentes, afin de déterminer l'influence du charbon, de la température et de la vitesse de réaction sur la formation du sulfure de carbone, sur celle des produits accessoires et sur les pertes inhérentes à la fabrication. On cherchera ici les raisons de ces pertes et des méthodes permettant de les éviter ou tout au moins de les diminuer. C'est pourquoi on n'a pas préparé de carbone pur, exempt d'hydrogène et des autres éléments contenus dans les charbons ordinaires, car, bien entendu, la qualité et la quantité des produits accessoires sont en relation avec la nature et la quantité de ces éléments.

L'appareil utilisé était ainsi conçu : Un tube de quartz fondu de 85 centimètres de longueur et de 12 millimètres de diamètre, fermé à une extrémité, était mis dans un tube de porcelaine plus large, le

tout était placé dans une grille à combustion, chauffée au gaz. L'extrémité ouverte du tube était reliée à un réfrigérant au moyen d'un tube comportant une partie élargie, destinée à recueillir le soufre qui traversait l'appareil sans se combiner ou provenant d'une décomposition. Les gaz se rendaient de là dans un récipient où l'on recueillait le sulfure de carbone condensé. C'était un flacon taré avec un col à large ouverture. A la fin de l'expérience, on bouchait le flacon et on pesait le sulfure de carbone formé. Ce récipient communiquait avec des flacons laveurs, qui contenaient les solutions destinées à l'analyse. Il y avait enfin un gazomètre pour recueillir les gaz non absorbés. Ce gazomètre était composé de deux grands flacons de verre gradués, reliés par un tube de caoutchouc. Pendant l'expérience, on maintenait les niveaux de l'eau tels qu'il régnât dans tout l'appareil une petite dépression, afin d'éviter les pertes de gaz qui pourraient se produire si les laveurs ne fermaient pas hermétiquement, ce qu'on ne pourrait pas remarquer; au contraire, l'entrée de l'air est ici indiquée par la présence d'oxygène dans les gaz finaux. Cet arrangement s'est montré plus tard très heureux pour la raison suivante : dans d'autres expériences, j'ai pu voir que les vapeurs de sulfure de carbone traversent les parois du tube de quartz à haute température et sous une pression élevée. Cependant comme le montrent les résultats, ce phénomène n'a été ici la cause d'aucune perte.

Les diverses parties de l'appareil étaient reliées par des tubes de verre traversant des bouchons de liège silicatés. Bien entendu, avant de commencer une expérience, on contrôlait la fermeture hermétique de l'appareil au moyen du gazomètre. La température était mesurée par un couple thermo-électrique, placé entre les deux tubes concentrés. Il était très facile de maintenir la température suffisamment constante (le tube de porcelaine servait seulement à cela, le quartz résistant à un chauffage direct). La différence, entre la température ainsi mesurée et celle qui régnait effectivement dans le charbon, ne pouvait être considérable, car l'appareil n'était mis en marche que lorsque l'équilibre de température était atteint. Les températures doivent être considérées comme connues à 20 degrés près. La mesure des volumes dans le gazomètre n'était exacte qu'à 25 centimètres cubes près, la mesure du volume dans l'appareil d'Orsat à 0 cmc. 25 près. J'ai donc négligé les différences provenant de la pression de la vapeur d'eau et des différences de pressions barométriques.

Le tube de quartz était rempli avec une certaine quantité de soufre fondu et coupé en tranches avant complet refroidissement. On mettait alors le bout fermé du tube dans un bain de chlorure de calcium hydraté, chauffé à 120-130 degrés, le soufre fondait et après refroidissement formait un culot au fond du tube. On remplissait alors ce dernier de charbon et on le joignait au reste de l'appareil. La couche de

charbon avait une longueur de 60 centimètres environ.

Le premier charbon utilisé était un charbon de bois séché à 900 degrés dans un courant d'azote (table I, IV). Les gaz résultant de l'usage de ce charbon contenaient une très grande quantité d'azote. Mais dans les usines on ne peut pas travailler avec un pareil charbon. J'ai pris ensuite un charbon de bois préalablement séché ; mais le charbon de bois absorbe l'humidité de l'air très rapidement, et le charbon employé était toujours humide.

La marche d'une expérience était la suivante : on commençait à chauffer le tube du côté opposé au soufre, sur une longueur de 50 centimètres environ. Une grande partie de l'eau s'évaporait sans décomposition. Quand cette couche avait atteint la température voulue, on allumait les autres becs l'un après l'autre en se rapprochant du soufre et en prenant des précautions telles que, à partir de l'apparition de la première goutte de sulfure de carbone, tout le soufre fût distillé en trente minutes (si on travaillait à 850°).

Au commencement du chauffage, on observe dans les laveurs un rapide courant de gaz qui va jusqu'au gazomètre ; la solution de sulfate de cuivre ne se trouble pas. Après un certain temps le dégagement de gaz se ralentit puis cesse presque complètement. Ces gaz proviennent de l'air du tube, des gaz absorbés dans le charbon et de la décomposition de l'eau, présente sous forme d'humidité. L'analyse des gaz

provenant de toute la réaction montre que tout d'abord l'oxygène de l'air et l'oxygène absorbé par le charbon se combinent avec ce dernier pour donner de l'acide carbonique. Lorsque la température augmente, l'eau contenue dans les parties du charbon qui ne sont chauffées qu'à la fin commence à se décomposer, donnant surtout de l'oxyde de carbone et de l'hydrogène. Quand on commence à chauffer le soufre, l'hydrogène sulfuré se dégage ; dans cette période les bulles de gaz n'arrivent que très rarement au gazomètre ; le sulfure de carbone commence ensuite à se condenser, le dégagement de gaz est alors très faible. En fait, la plus grande partie des gaz se dégage avant la formation du sulfure de carbone ; la basse teneur de ces gaz en vapeur de sulfure de carbone en est la preuve. Pour vérifier ces conclusions, les gaz qui se dégagent dans les différentes phases de l'opération ont été étudiés plus loin.

TABLE 1

	I		II	III	IV	V	VI	VII
Soufre, mis en réaction, gr.	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0
» récupéré, gr.	1.5	1.0	1.0	0.6	—	0.9	—	—
Tenu : CS ² liquide, gr.	16.0	17.0	21.5	19.9	—	16.2	2.0	13.0
» CS ² dans les gaz, gr. . .	0.7	0.5	0.4	0.4	—	0.4	0.5	1.1
Gaz : H ² S cc.	577	511	300	280	372	300	416	865
CO ² »	90	95	74	71	37	44	40	182
COS »	40	30	40	50	23	16	34	107
CS ² »	220	150	110	115	170	115	150	390
CO »	650	720	10	42	25	57	10	560
H ² »	720	740	55	50	—	50	90	670
Total des gaz	2.297	2.246	589	608	—	582	640	2.774

TABLE 2

	I	II	III	IV	V	V
Hydrogène %	4.36	3.61	3.37	5.11	4.78	4.1
Carbone »	84.24	80.54	75.66	93.90	82.30	86.9
Soufre »	—	13.86	13.72	—	14.25	—
Cendre »	4.62	9.90	20.27	0.97	3.02	3.1
Humidité »	3.77	—	—	4.52	—	4.2
C : H	19.70	22.30	22.40	—	—	—
C : S... ..	—	5.81	5.51	—	5.77	—

TABLE I

Résultats obtenus à 850 degrés avec :

- I. — Charbon de bois brut humide.
- II. — Charbon ayant déjà servi pour I.
- III. — Charbon ayant déjà servi pour II.
- IV. — Charbon de bois desséché dans un courant d'azote à 900 degrés.
- V. — Charbon de sucre préparé à 1.000 degrés.
- VI. — Coke brut.
- VII. — Charbon de bois brut humide (expérience faite à 700 degrés).

TABLE II

Analyse des charbons :

- I. — De bois brut.
- II. — De bois, utilisé une fois pour la préparation du sulfure de carbone.
- III. — De bois, ayant servi trois fois pour la préparation du sulfure de carbone.
- IV. — De sucre.
- V. — De sucre, ayant servi une fois.
- VI. — Coke brut.

Les résultats consignés dans la table I ont été obtenus en prenant toujours 20 grammes de charbon, ou de coke, sauf pour ce qui concerne l'expérience faite avec le charbon de sucre, dont on ne pouvait mettre dans le tube que 6 grammes à cause de sa faible densité apparente. La température était de 850 degrés, sauf dans l'expérience VII où elle était de 700 degrés. A cause de l'azote qui avait servi à chasser dans le gazomètre le gaz provenant des laveurs, on ne donne pas ici l'azote dégagé ; mais d'autres expériences m'ont montré, que la teneur en azote des gaz recueillis dans le gazomètre étaient de 4 à 8 %, si toutefois le charbon n'avait pas été desséché dans un courant d'azote. Dans une autre série d'expériences, la teneur en azote a été notée.

Les résultats montrent que le dégagement d'hydrogène sulfuré est maximum quand on utilise un charbon pour la première fois ; la deuxième et la troisième fois fournissent des quantités d'hydrogène sulfuré pratiquement égales. On ne peut considérer cet excès d'hydrogène sulfuré lors de la première opération comme provenant de l'humidité, étant donné que le chauffage du soufre ne commence que quand tout le charbon a atteint la température de réaction ; il est donc probable que l'eau s'est déjà évaporée, ou a été décomposée par le charbon. D'autre part, l'absorption d'hydrogène par le charbon n'est pas considérable à cette température. On peut supposer que le charbon contient de l'hydrogène chimiquement lié dont une partie est sous une forme

facilement déplaçable. En effet, si on examine le charbon après réaction, on y trouve une certaine quantité de soufre combiné. Cette quantité, lorsqu'on emploie le charbon pour la première fois est de 13,86 % et n'augmente pas d'une opération à l'autre ; avec un charbon utilisé trois fois de suite, elle était de 13,72 % ; la diminution est seulement apparente car la teneur en carbone est diminuée par l'augmentation de la teneur en cendres, le carbone étant combiné au soufre pour donner du sulfure de carbone, tandis que les cendres restent. Lors de la première opération, le soufre a pris la place de l'hydrogène déplaçable en se combinant avec le charbon ; puis le charbon est entièrement consommé, la proportion de charbon et d'hydrogène consommée restant la même, ce que montre le rapport constant entre l'hydrogène et le carbone dans le charbon usé. Ainsi, une partie du soufre se combine avec le charbon lors de la première opération et y' reste. C'est ce que montre le bas rendement obtenu quand on emploie un charbon pour la première fois, rendement que ne justifie pas l'excès de perte causé par la production d'un excès d'hydrogène sulfuré.

La rapide augmentation de la teneur en cendres dans les charbons usés n'est pas seulement due à la disparition du carbone ; elle s'explique encore par le fait que tandis que les cendres du charbon primitif ne renferment que les oxydes, ceux-ci sont, après usage du charbon, transformés en sulfates ; par exemple la cendre du n° III de la table 2 contenait

36 % de SO^1 . Il n'en résulte pas que le soufre soit combiné avec les parties minérales; les éléments de la cendre ne se combinent au soufre que pendant la combustion, lors du dosage des cendres. La plus grande partie du soufre est liée directement au carbone, soit sous forme de combinaisons solides de ce dernier, soit sous forme de gaz absorbés. Le charbon de sucre chargé de soufre à la teneur de 14,25 % n'en garde que 4,60 après extraction à l'éther. Il est cependant difficile de supposer qu'il y ait absorption dans un charbon longtemps chauffé à 850-900 degrés et même à 950 degrés; à cette température la plus grande partie des gaz absorbés devrait être éliminée. Lors du refroidissement, ce charbon ne pouvait pas absorber de sulfure de carbone, parce que l'appareil était démonté et le tube laboratoire réuni à un tube à chlorure de calcium. Grâce à cette précaution, le charbon n'était pas humide lors des opérations suivantes.

Les combinaisons entre le carbone et le soufre ont été étudiées d'abord par Berzélius; selon ce dernier, le soufre chasse l'hydrogène du charbon dont il prend la place, formant un hypercarbone, qui ne perd pas de soufre quand on le chauffe. Mixter (18) en faisant traverser une couche de charbon chauffé à haute température, par des vapeurs de soufre, a obtenu beaucoup de sulfure de carbone et un charbon résiduel à 20 % de soufre. « En chauffant ce charbon dans un four de Perrot, où la fonte de fer fondait aisément, il se formait du soufre et du

sulfure de carbone et il restait un produit charbonneux contenant 3,4 % de soufre. » D'après les recherches de Wibaut (19) du charbon de bois chauffé avec du soufre donne un charbon contenant 6,27 % de soufre. Mais cet auteur ayant préparé un charbon qui ne contenait que 0,50 % d'hydrogène, le charbon résultant ne renfermait plus que 2,86 % de soufre ; après un long chauffage dans le vide, la teneur tombait à 1,43 %. Il en conclut que l'on a affaire ici d'une part à un phénomène d'absorption, que d'autre part, une partie du soufre est liée chimiquement au charbon ; en travaillant avec ce charbon à 0,50 % d'hydrogène, la teneur en hydrogène ne diminue pas sous l'influence du soufre. Ce résultat et le fait que, comme nous l'avons montré, la proportion entre le soufre et le carbone reste constante quand on a travaillé plusieurs fois avec le même charbon permettent de conclure, que le dégagement d'hydrogène sulfuré a lieu jusqu'à ce que tout le carbone soit consommé et qu'on ne peut diminuer la quantité de ce gaz parasite qu'en travaillant avec un charbon de bois pauvre en hydrogène.

Jusqu'ici on a pensé que la présence d'hydrogène facilite la formation du sulfure de carbone ; nos essais ont montré que cette conclusion est inexacte ; si les charbons à haute teneur en hydrogène donnent facilement du sulfure de carbone, c'est uniquement à cause de leur grande porosité. Avec des charbons de bois à teneur différente en hydrogène et du charbon de sucre, nous avons obtenu du

sulfure de carbone avec la même facilité, tandis que le coke, bien que contenant plus d'hydrogène que les charbons de bois II et III n'a donné, dans les mêmes conditions, qu'un rendement dix fois plus faible. Nous pensons pouvoir en conclure, que la teneur en hydrogène n'a pas l'influence qu'on a pensé et que seule la porosité facilite la formation du sulfure de carbone.

Influence de la température.

Sidot (20) écrit : « Le point cardinal duquel, dépendent tout entiers les avantages de cette fabrication : c'est la température. » Il déclare que les meilleurs résultats sont obtenus à la température du rouge, qu'au-dessus et au-dessous le rendement est plus petit. C'est au rouge, dit-il, que la plus grande partie du soufre est transformée en sulfure de carbone. Mais ceci ne concerne que le rendement de l'appareil, c'est-à-dire que celui-ci a donné le maximum de sulfure de carbone pour une certaine quantité de soufre. Mais le soufre qui a traversé l'appareil sans se combiner n'est pas perdu et on doit calculer le rendement sur le sulfure de carbone obtenu à partir d'une certaine quantité de soufre ayant réellement réagi. Cette opinion de Sidot basée aussi sur les expériences et les résultats de Berthelot s'était maintenue jusqu'à nos jours. Les expériences de Berthelot sont classiques, ses résultats sont exacts mais les conclusions qu'on

en a tirées, qui ne viennent pas de Berthelot, sont inexactes. L'expérience de Berthelot (21) est la suivante : l'espace entre deux tubes de porcelaine concentrique est rempli de coke, le tube extérieur est chauffé à 1.000 degrés et on fait passer des vapeurs de soufre. Le tube intérieur n'est chauffé que par l'intermédiaire du coke placé dans l'espace annulaire. Dans le tube intérieur passe un courant de sulfure de carbone. Dans le tube extérieur le sulfure de carbone se forme ; tandis que dans le tube intérieur il se décompose en donnant du soufre et du carbone. Berthelot en conclut : « Le point essentiel c'est la température de la composition et de la décomposition du sulfure de carbone » et « la décomposition de sulfure de carbone commence aux températures auxquelles il commence lui-même à prendre naissance. » D'après les expériences de Stein (22), cette décomposition a lieu aux températures élevées, mais elle est fortement diminuée par la présence de carbone en excès ; c'est pourquoi les appareils destinés à la fabrication doivent toujours être remplis de charbon. Arctowski (23) a trouvé que le sulfure de carbone se décompose déjà vers 600 degrés, mais que ce n'est pas seulement une simple scission en ses éléments, mais la formation d'une nouvelle combinaison, étant donné qu'il a obtenu une goutte de résidu donnant les réactions de C^2S^3 .

Arctowski (24) et Gardner (25) ont prétendu que le sulfure de carbone se décompose déjà lentement

à son point d'ébullition, tandis que Dixon et Russell (26) ont constaté que les vapeurs de sulfure de carbone ne se décomposent pas quand elles traversent un tube chauffé à 400 degrés. Le dictionnaire de chimie de Wurtz déclare que le sulfure de carbone résiste aux plus hautes températures. A. Stock et P. Praetorius (27) ont trouvé que la décomposition du sulfure de carbone dans un tube de quartz chauffé ne commence qu'à 900 degrés. On obtient outre du carbone et du soufre, une petite quantité de C^2S^3 . En présence du charbon ce dernier corps ne se forme pas.

La solution définitive de cette question a été donnée par les travaux de Koref (28), qui a étudié l'équilibre entre le soufre libre et le sulfure de carbone. Il a trouvé pour la proportion :

$$\frac{[S^2]}{[CS^2]} = K$$

les valeurs suivantes :

K
823° 0,08
906° 0,11
1.009° 0,18

K a bien entendu la même valeur quand on étudie soit la formation, soit la destruction du sulfure de carbone.

La décomposition du sulfure de carbone augmente donc bien avec la température. Mais ce n'est

pas une preuve que le rendement industriel diminue si on dépasse la température du rouge.

En opérant à 850 degrés, le rendement obtenu a été de 104 parties de sulfure de carbone pour 100 parties de soufre (table I, lignes I, II et III), une partie du soufre est perdue dans les gaz sous forme d'hydrogène sulfuré, une autre partie reste dans le charbon. Bien qu'on ait trouvé plus d'hydrogène sulfuré en travaillant à 700 degrés, il est certain que la température n'a aucune influence sur la quantité de gaz dégagée lors de la formation du sulfure de carbone. Mais il est vrai que la température a une influence sur la qualité de ces gaz, parce que la décomposition de l'hydrogène sulfuré et de l'oxysulfure de carbone à haute température, dont il sera question plus loin, est favorable en ce qui concerne le rendement en sulfure de carbone. Mais en dehors de cela, la température n'a aucune influence sur le rendement parce que les pertes proviennent des gaz contenant du soufre et que ces gaz prennent naissance par suite de la présence d'oxygène et d'hydrogène. Le soufre qui reste dans le charbon lors de ces expériences n'est pas perdu industriellement parce que, dans les usines, le charbon reste dans les cornues et sera entièrement consommé.

Le facteur sur lequel la température a une influence décisive est la vitesse de réaction.

La vitesse de réaction

La température a, nous l'avons vu, une grande influence sur la décomposition du sulfure de carbone. On pourrait croire qu'il faut travailler à la température la plus basse possible pour éviter la décomposition du produit. Mais dans l'usine, la proportion de sulfure de carbone décomposé n'a qu'une faible importance ; ce qui importe, c'est seulement la quantité de sulfure de carbone produite par une cornue en un temps donné. Mais la formation du sulfure de carbone est plus rapide à une température plus élevée et la proportion plus grande de corps décomposés ne représente pas une perte effective, parce que le charbon provenant de la décomposition reste dans la cornue, tandis que le soufre se retrouve dans le sulfure de carbone et sera récupéré.

Des expériences ont été faites à 850 et à 700 degrés, pour déterminer la vitesse de formation du sulfure de carbone. Quand la couche de charbon desséché dans un courant d'azote avait atteint la température de 850 degrés, on chauffait le soufre de telle sorte que, à partir du commencement de la condensation du sulfure de carbone, tout le soufre (14 gr.) passât à travers le tube en 8,5 minutes. On obtint ainsi 9,33 gr. de sulfure de carbone et on récupéra dans les parties froides du tube à récupération, dans les tubes de communication, et dans le sulfure de carbone, 3,44 gr. de soufre ; 520 centimètres cubes de gaz

avaient été recueillis à partir du commencement du dégagement de l'hydrogène sulfuré ; la composition est donnée par la table 3.

TABLE 3

	%	cc.	cc/1 gr. CS ²
H ² S	28,5	148,0	16,0
CO ²	10,5	55,0	5,8
COS	1,5	5,5	0,6
CS ²	1,5	5,5	0,6
CO	3,5	18,2	2,0
H ²	6,5	33,8	3,6
	52,0	266,0	28,6
Résidu N ²	48,0	254,0	27,2

La même expérience effectuée à 700 degrés a donné en 8,5 minutes 2,2 gr. de sulfure de carbone et 6 gr. de soufre récupéré. Les résultats de cette expérience sont réunis dans la table n° 5. Pour comparer les résultats de ces deux séries, on a calculé les quantités formées en une minute dans 1 centimètre cube de l'espace de réaction : à 850 degrés, cette quantité est $0,0614 \text{ gr.} \left(\frac{9,33}{8,5 \times 68} \right)$ ou 17,8 cc. de sulfure de carbone ; à 700 degrés c'était 0,0035 gr. $\left(\frac{2,00}{8,5 \times 68} \right)$ ou 1,01 cc. de sulfure de carbone. Le volume de l'espace de réaction était de 68 centimètres cubes. Bien entendu ce ne sont pas là des nombres absolus, étant donné que la vitesse de formation du sulfure de carbone dépend surtout de la qualité du

charbon et que même la grosseur des morceaux a une grande influence. Cependant ces nombres peuvent servir à la comparaison des vitesses de production ; cette vitesse est, toutes choses égales d'ailleurs, 17,6 fois plus grande à 850 degrés qu'à 700 degrés. La proportion entre le sulfure de carbone obtenu et le soufre récupéré est dans le premier cas 9,33/3,40 et dans le second 2,02/6,00 ; dans ces deux cas cette proportion est plus petite que celle qui correspond à l'équilibre entre le sulfure de carbone et le soufre à ces températures respectives, ce qui montre qu'on a obtenu le maximum possible. Ces quantités peuvent être considérées comme une mesure de la vitesse. Cet excès est dû à la présence d'un excès de soufre qui déplace l'équilibre dans un sens favorable.

Nous avons cherché à déterminer la vitesse de formation de sulfure de carbone en tube scellé. On doit travailler dans des tubes de verre parce qu'à ces températures, les métaux décomposent le sulfure de carbone pour se combiner avec le soufre. Il était à craindre que les tubes de verre ne se brisent à cause du gros excès de pression. Les expériences ont été faites avec des tubes de quartz scellés. Les tubes ont été retrouvés intacts à la fin de l'expérience, mais en les ouvrant on ne trouva pas de sulfure de carbone. 0,106 gr. de charbon pulvérisé et 0,277 gr. de soufre avaient été scellés dans un tube de quartz ; après deux heures de chauffage à 900 degrés, le tube scellé et intact avait perdu 0,319 gr.

En ouvrant le tube, on ne trouva ni sulfure de carbone ni soufre. Tout le soufre et 0,042 gr. de charbon manquaient. Si nous supposons que cette perte de 0,319 gr. provient du sulfure de carbone qui s'est formé et a diffusé au travers des parois du quartz la quantité de soufre correspondant à cette quantité de sulfure de carbone sera de 0,268 gr. et celle du charbon 0,051 gr. Or le soufre utilisé avait un poids de 0,277 gr. et le charbon de 0,042 gr. Ces petites différences s'expliquent par le fait, que le charbon a absorbé une petite quantité de sulfure de carbone. Cette expérience montre que tout le soufre s'était combiné avec le charbon pour donner du sulfure de carbone, mais que tout le sulfure de carbone, à part une faible quantité absorbée par le charbon, a diffusé à travers les parois du tube de quartz.

Etude des phases successives de la réaction

Pour suivre la formation du sulfure de carbone, des analyses de gaz ont été faites lors des différentes phases de la réaction. On chauffait, selon le processus précédemment décrit, 26 grammes de soufre et 24 grammes de charbon de bois préalablement desséché à 900 degrés dans un courant d'azote et placé encore chaud dans le tube à réaction exempt d'humidité. A 700 degrés 210 centimètres cubes de gaz s'étaient dégagés. Ce gaz fut éliminé parce qu'il ne pouvait être considéré comme formé lors de la

réaction de formation du sulfure de carbone. C'était l'air du tube avec une certaine quantité d'azote absorbé par le charbon et une faible proportion de gaz carbonique provenant de l'action de l'oxygène de l'air sur le charbon. Lorsque ce premier dégagement de gaz avait cessé, on commençait à chauffer le soufre ; un nouveau dégagement se produisait. Les gaz étaient alors directement recueillis dans la burette de l'appareil d'Orsat ; on obtint 100 centimètres cubes en deux minutes (table 4, exp. I). Après quinze minutes de chauffage, des gouttes de sulfure de carbone et de soufre commencent à se condenser. Les gaz dégagés pendant ce temps sont recueillis dans le gazomètre sans lavage préalable. On diminue le chauffage du soufre de telle sorte qu'il n'y ait plus condensation de liquide mais seulement dégagement de gaz ; 100 centimètres cubes de gaz ont été recueillis en cinq minutes dans la burette de l'appareil d'Orsat (table 4, exp. II). Puis on vaporise le soufre qui traverse alors le tube ; en vingt minutes 6 grammes de sulfure de carbone ont été recueillis ; les gaz provenant de cette période ont été envoyés dans le gazomètre sans lavage. On a recueilli en tout dans le gazomètre 1.100 centimètres cubes de gaz (table 4, exp. III). La rubrique IV de la table 4 donne la quantité totale des gaz en centimètres cubes ; la rubrique V donne la quantité totale de gaz rapportée à un gramme de sulfure de carbone produit. Dans la colonne V, on a tenu compte de l'hydrogène sulfuré absorbé par l'eau de

l'appareil, qui a été déterminé par titrage à l'iode.

TABLE 4

	I	II	III	IV	V
H ² S	0,5 %	86,5 %	26,5 %	410 cc.	68 cc.
CO ²	10,0 »	3,0 »	5,5 »	60 »	10 »
COS	0,25 »	1,0 »	2,5 »	29 »	5 »
CS ²	0,0 »	1,0 »	2,5 »	29 »	5 »
CO	0,0 »	0,0 »	0,0 »	00 »	0 »
H ²	1,0 »	3,4 »	9,7 »	110 »	18 »
	11,75 »	94,9 »	46,7 »	638 »	106 »
(Résidu) N ² ...	88,25 »	5,1 »	53,3 »	678 »	113 »

TABLE 5

	I	II	III	IV
H ² S	11,25 %	16,00 %	91 cc.	45,0 cc.
CO ²	6,75 »	12,25 »	68,0 »	33,0 »
COS	2,50 »	1,00 »	7,5 »	3,7 »
CS ²	1,50 »	1,00 »	6,5 »	3,2 »
CO	9,00 »	3,70 »	27,5 »	13,7 »
H ²	6,00 »	2,60 »	19,0 »	9,4 »
	37,00 »	36,55 »	219,5 »	108,0 »
(Résidu) N ²	63,00 »	63,45 »	381,0 »	188,0 »

La table 5 donne les résultats obtenus à 700 degrés avec le même charbon mais employé pour la troisième fois ; ce charbon avait absorbé des gaz de l'air, ce qui explique la forte augmentation de la teneur en gaz contenant de l'oxygène. La colonne I donne l'analyse de 100 centimètres cubes de gaz qui se sont dégagés en 1,5 minute lors du départ de l'hydrogène sulfuré. La colonne II donne l'analyse

des autres gaz de l'expérience, soit 500 centimètres cubes. La colonne III donne la somme des gaz dégagés dans les phases I et II (en cmc.). La colonne IV donne les gaz rapportés à 1 gramme de sulfure de carbone produit. Cette expérience a été faite très rapidement ; 10 grammes de soufre volatilisés à travers la couche de charbon ont donné en 8,5 minutes 2,02 gr. de sulfure de carbone.

Les analyses des tables IV et V confirment la conclusion précédemment émise, que le dégagement des gaz précède pour la plus grosse part la formation du sulfure de carbone. La table 4 montre l'influence de l'oxygène sur les gaz produits ; les résultats de la table 4 sont obtenus avec un charbon qui ne contient que de très petites quantités d'oxygène absorbé (il est desséché dans un courant d'azote) ; la colonne I donne 10 % de gaz carbonique provenant de l'oxygène de l'air. Mais les gaz dont les analyses sont rassemblées dans la table 4 ne contiennent pas d'oxyde de carbone, ce qui prouve que tout l'oxygène lié chimiquement au charbon donne de l'oxysulfure de carbone ; ce dernier se décompose partiellement en acide carbonique et sulfure de carbone. C'est ce que prouve la teneur des gaz en acide carbonique dans les phases successives, car ce dernier ne peut provenir directement de l'oxygène lié chimiquement au carbone, qui à cette température donnerait surtout de l'oxyde de carbone. L'absence d'oxyde de carbone et la présence d'acide carbonique prouvent donc bien que l'oxygène se dégage

sous forme d'oxysulfure de carbone, suivant la réaction :



Ces conclusions sont confirmées par les recherches de A. Stock et P. Seelig (29), R. Meyer et S. Schuster (30) ; A. Stock, W. Siecke et E. Rohland (31) ; et G.-N. Lewis et W.-N. Lacey (32), sur l'oxysulfure de carbone ; d'après Stock, ce corps se décompose facilement en donnant à basse température de l'oxyde de carbone et du soufre libre, à haute température de l'acide carbonique et du sulfure de carbone.

Dans l'industrie, l'oxysulfure de carbone ne donnera du sulfure de carbone que si on travaille à une température élevée. Toutes les analyses de gaz montrent qu'en opérant à une température moins élevée, on obtient beaucoup plus d'oxysulfure de carbone non décomposé. Dans la table 4, l'analyse I ne révèle pas d'oxysulfure de carbone, l'analyse II montre la présence d'une forte quantité d'hydrogène sulfuré mais de peu de sulfure de carbone. Dans la table 5 nous trouvons déjà du sulfure de carbone lors de l'analyse I. Cela provient de ce que l'expérience ayant été réalisée avec un charbon qui avait déjà servi, ce dernier contient environ 14 0/0 de soufre. Tous les gaz de cette série d'expériences contiennent moins de sulfure de carbone qu'il n'en correspond à la tension de vapeur de ce dernier. Les gaz se sont formés pour la plupart avant le sulfure

de carbone. Mais dans l'industrie on obtient toujours des gaz saturés de sulfure de carbone.

Composition des gaz obtenus dans l'industrie.

TABLE 6

	I	II
H ² S	53 %	38 %
CO ² +COS.....	8 »	10 »
CS ²	33 »	33 »
CO	3 »	8 »
(Résidu) (N ² +H ²)	3 »	11 »

Cette table donne deux analyses des gaz provenant d'une usine. Les échantillons ont été prélevés dans une conduite de gaz, où les gaz provenant de quatre cornues étaient réunis après un refroidissement. L'échantillon I en marche normale, l'échantillon II vingt minutes après avoir chargé dans une des cornues 60 kilogrammes de charbon de bois, préalablement chauffé à 900 degrés environ par combustion à l'air. Les gaz avaient dans la conduite une température de 20 degrés (été), ils sont saturés de sulfure de carbone. On se rend facilement compte de l'influence des gaz absorbés par le charbon : la teneur en gaz oxygénés est à peu près doublée, la teneur en gaz résiduels (azote presque pur) est environ quadruplée. La différence entre la teneur en sulfure de carbone des gaz obtenus au laboratoire ou en usine est considérable. Il est facile de l'expliquer. Les gaz, qui se dégagent du charbon récemment chargé avant

que le charbon ne donne du sulfure de carbone rencontrent dans l'appareil un grand excès de sulfure de carbone antérieurement formé et se saturent de ces vapeurs.

D'autre part, les gaz obtenus au laboratoire renferment toujours une quantité d'hydrogène assez considérable ; dans les gaz industriels nous n'avons pas trouvé d'hydrogène, bien qu'ils doivent en contenir de très faibles quantités. La dissociation de l'hydrogène sulfuré est, à la température où travaille cette usine, très considérable. Comment se fait-il qu'on ne trouve pas d'hydrogène : la partie supérieure de la cornue n'est pas entourée par la maçonnerie ; elle n'est pas chauffée, elle est remplie de charbon, mais ce charbon, bien que chargé à une température très élevée et chauffé par les parties inférieures de la cornue se refroidit. Les vapeurs et les gaz formés dans la cornue traversent ainsi une couche de charbon de 1 mètre de hauteur environ, qui se trouve à une température très inférieure à celle des autres parties. A cette température et grâce au grand excès en sulfure de carbone, l'équilibre entre l'hydrogène libre, l'hydrogène sulfuré et le soufre libre est déplacé dans le sens de la formation d'hydrogène sulfuré. C'est pourquoi la teneur des gaz industriels en hydrogène libre est minime, la teneur en hydrogène sulfuré au contraire maxima. La grande quantité de soufre libre, qui doit nécessairement être présente, correspondant à l'équilibre à la haute température de la formation, peut ici se

combiner avec le charbon à température moins élevée, ce qui augmente la quantité de sulfure de carbone sortant de la cornue. En effet, dans cette usine qui travaille à 950 degrés, on trouve $K = 0,10$ environ au lieu de $K = 0,145$ à 950 degrés d'après Koref (28).

Dans cette usine, on a obtenu par kilogramme de sulfure de carbone, plus de 100 litres de gaz.

Il y aurait lieu de travailler à température élevée jusque dans les parties supérieures des cornues parce que par décomposition partielle de l'hydrogène sulfuré, on pourrait éviter un quart à un tiers des pertes provenant de la production de ce gaz.

ESSAIS DE TRANSFORMATION DE L'HYDROGÈNE SULFURÉ EN SULFURE DE CARBONE

L'hydrogène sulfuré et le charbon.

Dans le précédent chapitre, nous avons vu qu'il est impossible d'empêcher le dégagement de l'hydrogène sulfuré et même d'en diminuer la quantité sauf en utilisant des matières premières ayant une teneur en hydrogène aussi faible que possible. Etant donné que les pertes en soufre dues à l'hydrogène sulfuré sont très considérables, qu'elles atteignent plus de 10 %, il y a lieu de chercher des méthodes permettant de récupérer le soufre. Ce problème était d'une extrême importance au temps où l'on fabriquait le carbonate de soude par le procédé Leblanc : la solution en était la méthode de Chance et Clauss. Mais cette méthode est trop compliquée pour les usines de sulfure de carbone. Certaines d'entre elles ont essayé de récupérer le soufre de l'hydrogène sulfuré par combustion dans le four de Clauss ; d'autres ont préparé des sulfures, etc., mais toutes ces méthodes ont été de nouveau abandonnées, ce qui montre bien qu'elles ne paient pas. Beaucoup d'usines laissent

partir l'hydrogène sulfuré dans l'air. Ces causes, ainsi que le fait que les usines de sulfure de carbone ne fabriquent que ce produit, m'ont amené à chercher une méthode permettant de préparer directement le sulfure de carbone à partir de l'hydrogène sulfuré sans récupération préalable du soufre.

Bien que R. Meyer et S. Schuster (30) aient trouvé que l'hydrogène sulfuré ne se décompose pas lorsqu'on lui fait traverser un tube chauffé au rouge et que la décomposition n'est même pas notable si on remplit le tube de quartz platiné ; le traité de Gmelin-Kraut nous apprend que cette décomposition atteint 7 % à 440 degrés et qu'elle est complète à 1.690 degrés. Mais même si les décompositions étaient très faibles, on pourrait espérer que la dissociation de l'hydrogène sulfuré et la formation du sulfure de carbone auraient lieu en présence de charbon. Il existe un brevet d'Albert Walter (33), qui décrit une fabrication de sulfure de carbone en faisant traverser à des gaz contenant de l'hydrogène sulfuré des cornues chauffées et remplies de charbon. On obtient, d'après ce brevet, du sulfure de carbone et de l'hydrogène ; après condensation des vapeurs de sulfure de carbone on peut utiliser l'hydrogène. Il est certain qu'on n'a jamais obtenu du sulfure de carbone par ce procédé parce que, comme la suite de ce travail le montrera, la formation du sulfure de carbone ne met en œuvre, dans ces conditions, qu'une très faible proportion de l'hydrogène sulfuré mis en réaction. Mais en admettant que la réaction



ait lieu avec un rendement théorique, on ne peut pas retirer de ces gaz, par refroidissement, du sulfure de carbone liquide, parce que le volume de sulfure de carbone gazeux est seulement un tiers du volume total, alors que la tension de vapeur (34) qui se produit est 294,47 mm. de Hg à la température de 19,67 degrés, ce qui montre que des gaz saturés de vapeur de sulfure de carbone en contiennent à cette température 38,4 %. Même en refroidissant à 12 degrés, les gaz saturés en contiennent encore 28,3 % et on ne peut condenser que 5 % des gaz, soit 15 % de leur teneur en sulfure de carbone.

On a cependant espéré réaliser cette réaction et obtenir du sulfure de carbone à l'état liquide en lavant les gaz au moyen d'une huile appropriée (35).

Des expériences ont été réalisées avec de l'hydrogène sulfuré et du charbon à diverses températures, puis avec un mélange d'hydrogène sulfuré et des gaz suivants : oxygène, oxyde de carbone, acide carbonique et gaz sulfureux, soit seuls, soit en présence de charbon.

Le dispositif expérimental était le suivant : On mélangeait les gaz, après vérification préalable, dans un gazomètre, dont l'eau avait été préalablement saturée par les produits mis en œuvre ; on déterminait la proportion des divers composants par l'analyse des gaz. Ceux-ci passaient de là dans un petit laveur à eau destiné à contrôler la vitesse de leur écoulement, puis dans deux colonnes à

chlorure de calcium, qui à cette vitesse étaient susceptibles de les dessécher parfaitement ; ils passaient ensuite dans le tube à réaction. Le dispositif utilisé pour les expériences avec le mélange d'hydrogène sulfuré et de gaz sulfureux était différent, ces deux gaz ne pouvant être mélangés dans un gazomètre.

Le tube à réaction était un tube de quartz d'un mètre de longueur et de 10 millimètres de diamètre, placé dans un autre tube de porcelaine sur une grille à combustion. Les gaz sortant du tube à réaction passaient dans un réfrigérant, puis dans des flacons laveurs, comme il a été décrit dans un précédent chapitre. En ce qui concerne la pratique, toutes ces expériences étaient complétées par une préparation effective du sulfure de carbone liquide. A cet effet les gaz sortant du tube se rendaient après refroidissement dans des laveurs remplis de pétrole ; ce liquide absorbe presque quantitativement le sulfure de carbone, la petite quantité qui reste est dosée lors de l'analyse des gaz. La quantité ainsi absorbée est donnée par l'augmentation du volume du pétrole ; l'augmentation de son poids spécifique en donne aussi une mesure. Par distillation fractionnée, on obtient le sulfure de carbone liquide. Mais quand le pétrole n'en contient qu'une petite quantité, on obtient un distillat composé d'un mélange de sulfure de carbone et de pétrole. Dans ce cas, on lave ce distillat d'abord avec une solution de sulfate de cuivre destinée à enlever l'hydrogène sulfuré ; on l'agite ensuite avec une solution de potasse alcoo-

lique, on sépare le pétrole au moyen d'un entonnoir à décantation. On ajoute ensuite de l'acide acétique jusqu'à réaction acide, puis on précipite par une solution de sulfate de cuivre le xanthogénate de cuivre, vérifiant ainsi la présence de sulfure de carbone.

Nous avons dû utiliser de l'hydrogène sulfuré exempt d'hydrogène; mais l'hydrogène sulfuré obtenu par l'action de l'acide chlorydrique sur le sulfure de fer contient toujours une grande quantité d'hydrogène. Nous avons donc précipité du sulfure de zinc en solution acétique; de ce dernier, nous avons régénéré l'hydrogène sulfuré pur par l'acide sulfurique, dilué. Cette préparation est très longue, aussi, dans certains cas, par exemple en travaillant avec le mélange d'hydrogène sulfuré et d'acide carbonique, nous avons préparé l'hydrogène sulfuré à partir du sulfure de sodium par l'acide sulfurique dilué. Les gaz obtenus étaient exempts d'hydrogène, ils contenaient seulement une trace d'acide carbonique.

Bien entendu, les quantités des gaz mis en réaction et des gaz obtenus ont été mesurées.

Le temps pendant lequel les gaz restent dans la zone de réaction est un facteur important, parce que un certain temps est nécessaire pour atteindre l'équilibre. Aussi a-t-on mesuré le temps que les quantités mesurées mettaient à traverser le tube. Pour faciliter la comparaison, il est nécessaire d'avoir pour ce temps une unité.

Désignons par T le temps que chaque centimètre

cube de gaz met à traverser la zone de réaction, on aura :

$$T = \frac{\pi r^2 l \times t}{v \times [1 + a (\theta_2 - \theta_1)]}$$

ou r est le diamètre du tube, en centimètres.

l la longueur du tube ou de la portion remplie de charbon, en centimètres.

t le temps en minutes pendant lequel v centimètres cubes traversent le tube.

v le volume de gaz en centimètres cubes qui a passé à travers le tube.

θ_2 la température de la réaction.

θ_1 la température du laboratoire.

Nous avons trouvé inutile la réduction des volumes gazeux aux conditions normales de température et de pression ainsi que la correction de la tension de vapeur d'eau, l'exactitude de nos mesures n'étant pas suffisante.

Dans les premières expériences, le passage de l'hydrogène sulfuré sur le charbon chauffé ne nous a point donné de sulfure de carbone dans les gaz résultants, bien que la présence d'hydrogène libre prouve la dissociation d'hydrogène sulfuré. Cela provient de ce que le charbon s'est combiné avec le soufre mis en liberté par la réaction et que, comme nous l'avons vu précédemment, le sulfure de carbone ne se dégage que lorsque le charbon est déjà saturé de soufre. Aussi, dans toutes les expériences qui suivent, nous avons fait passer tout d'abord une grande quantité de gaz sur le charbon et nous n'avons commencé à mesurer et à analyser les gaz

qu'après saturation du charbon par le soufre. Une série d'expériences a été faite à 900 degrés parce que nous avons vu qu'une température élevée est favorable à la formation du sulfure de carbone.

TABLE 7 (900°)

H ² S	64,9 %
CO ²	1,8 »
COS	2,0 »
CS ²	3,8 »
CO	2,0 »
H ²	23,5 »
$\frac{H^2}{H^2S + H^2}$	0,271

Pour obtenir du sulfure de carbone liquide, nous avons fait traverser à 10.000 centimètres cubes d'hydrogène sulfuré une couche de charbon préalablement saturée de soufre ; on a retiré des laveurs par distillation fractionnée 1,6 gr. de sulfure de carbone. C'est le meilleur résultat obtenu, bien que représentant seulement 11,2 % de la quantité d'hydrogène sulfuré mis en œuvre. C'est que, d'après la réaction :



un volume de sulfure de carbone est formé par deux volumes d'hydrogène sulfuré ; or 1,6 gr. de sulfure de carbone représente 560 centimètres cubes de vapeur et correspond à 1.120 centimètres cubes d'hydrogène sulfuré. Dans ces expériences effectuées à 900 degrés, on a trouvé que la

quantité des gaz secondaires (CO^2 , CO , N^2) était très variable, tandis que la proportion de H^2S : CS^2 restait assez constante : 17,1. Cette variation a deux causes. Tout d'abord, la teneur du charbon en oxygène et en hydrogène. Il n'y avait cependant pas lieu de travailler avec un charbon exempt de ces deux éléments étant donné qu'on ne peut pas le faire industriellement et que notre but était de déterminer les causes des pertes dans la fabrication industrielle. Si on prépare le sulfure de carbone à partir de l'hydrogène sulfuré, on a une perte en soufre très considérable par suite de la formation de l'oxysulfure de carbone occasionnée par la présence d'oxygène dans le charbon. Une autre cause est que toutes ces expériences ont été faites isolément, c'est-à-dire qu'on a toujours arrêté l'appareil avant de commencer une nouvelle expérience. Lors du refroidissement de l'appareil le tube laboratoire était réuni à un tube à chlorure de calcium qui laissait rentrer de l'air sec. Naturellement le charbon absorbait les gaz de l'air et bien que, au commencement, on balayât longuement le tube au moyen du mélange gazeux mis en œuvre, le charbon retenait obstinément les gaz absorbés et ne les mettait que trop lentement en liberté ; c'est pourquoi ces gaz parasites se mélangeaient toujours aux gaz de la réaction.

Cette influence des gaz absorbés est très visible dans une série d'expériences faite pour déterminer l'équilibre à différentes températures.

Nous avons remarqué que surtout à des tempéra-

tures relativement basses, la réaction donne beaucoup de soufre libre; pour éviter que ce dernier n'entre en réaction à température plus élevée, nous avons commencé les expériences à la température la plus haute et continué en abaissant la température. On peut suivre la diminution de la teneur en azote et en gaz oxygéné, mais leur dégagement ne cesse jamais complètement, parce qu'il provient partiellement de gaz liés chimiquement au charbon, qui se dégageront jusqu'à utilisation complète de ce dernier.

Pour connaître le temps nécessaire à l'équilibre, nous avons fait passer le gaz à différentes vitesses sur le charbon chauffé à la température de 850 degrés.

TABLE 8 (850°)

50 cc. passent en minutes.....	3,5	5,0	15,0
H ² S	69,0 %	68,5 %	69,0 %
CO ²	1,0 »	1,5 »	2,5 »
COS.....	2,0 »	1,0 »	1,0 »
CS ²	2,0 »	2,0 »	2,0 »
CO	2,0 »	1,0 »	2,0 »
H ²	11,3 »	11,3 »	10,7 »
(Résidu) N ²	12,7 »	14,7 »	12,7 »
T.....	1,00	1,43	4,29

Les trois résultats sont égaux dans les limites des erreurs d'expérience, ce qui prouve que l'équilibre est déjà atteint à la vitesse maximale employée, 50 centimètres cubes en trois minutes

trente secondes ou autrement dit après une minute d'action de la chaleur et du charbon sur chaque molécule. Naturellement, le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre est plus long à température moins élevée. Les diverses expériences aux différentes températures ont été effectuées avec une vitesse suffisamment faible pour qu'on puisse toujours supposer l'équilibre atteint. En fin de compte, on a contrôlé cette hypothèse en faisant une série d'expériences avec des vitesses variées à 550 degrés. Ces essais ont montré que les gaz restaient bien au contact du charbon pendant un temps suffisant pour que l'équilibre fut atteint.

Les tables suivantes donnent les résultats de l'influence de la température sur la décomposition de l'hydrogène sulfuré et la formation du sulfure de carbone en présence de charbon de bois.

TABLE 9

	850°	750°	640°	550°	480°
50 cc. passent					
en minutes.	5,0	15,0	12,0	12,0	25,0
H ² S	68,5 %	75,0 %	81,0 %	84,0 %	86,0 %
CO ²	1,5 »	1,0 »	1,0 »	1,0 »	0,4 »
COS	1,0 »	0,5 »	0,5 »	1,0 »	0,0 »
CS ²	2,0 »	1,5 »	1,5 »	0,6 »	0,0 »
CO	2,0 »	0,0 »	0,0 »	0,0 »	0,0 »
H ²	11,3 »	10,0 »	6,7 »	4,9 »	1,3 »
(Résidu) N ² ...	13,7 »	12,0 »	9,3 »	6,5 »	12,3 »
T	1,43	4,72	4,24	4,84	12,28
X	0,141	0,118	0,074	0,055	0,015

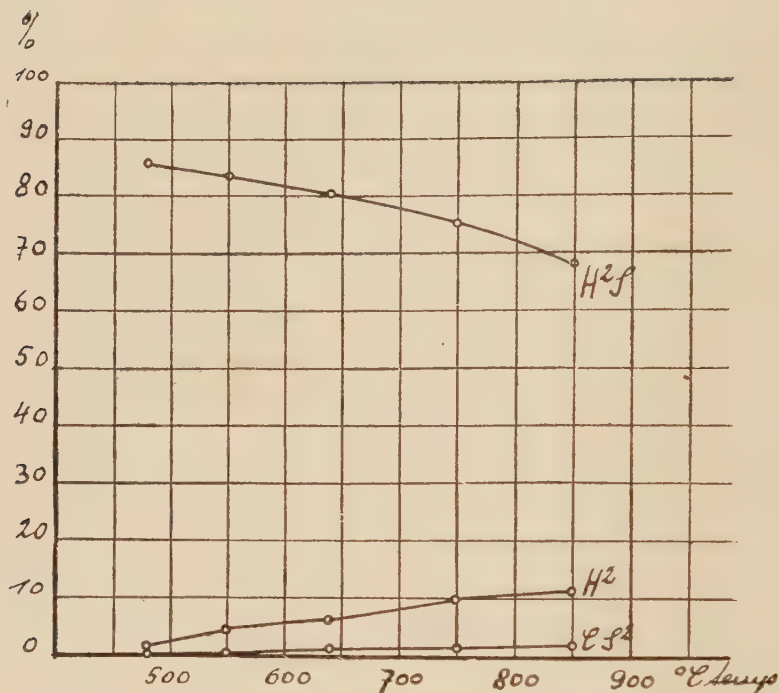


Fig. 1

TABLE 10 (550°)

50 cc. passent en min. .	3,0	6,0	9,0	12,0
H ² S.....	79,0 %	79,0 %	83,0 %	84,0 %
CO ²	1,0 »	1,6 »	1,5 »	1,0 »
COS.....	0,0 »	0,2 »	0,5 »	1,0 »
CS ²	0,0 »	0,1 »	0,6 »	0,6 »
CO.....	0,0 »	0,0 »	0,0 »	0,0 »
H ²	4,5 »	4,5 »	4,7 »	4,9 »
(Résidu) N ²	15,3 »	14,4 »	9,7 »	6,5 »
H ² S : H ²	17,56	17,56	17,66	17,49
T.....	1,11	2,22	3,33	4,44

Deux observations intéressantes sont à faire en ce qui concerne les résultats de la table 10. Tout d'abord, il semble y avoir une grande différence entre les

diverses teneurs en hydrogène sulfuré ; mais si nous éliminons l'azote et calculons le pourcentage de l'hydrogène sulfuré dans les gaz restants ou le rapport $\text{H}^2\text{S} : \text{H}^2$ nous trouvons que cette proportion est toujours sensiblement la même, ce qui montre que la dissociation de l'hydrogène sulfuré est la même, que l'équilibre est atteint pour cette réaction à la plus grande vitesse employée. Mais ce n'est pas le cas pour le sulfure de carbone. Sa vitesse de formation est très faible à cette basse température et ce sont seulement les deux dernières expériences qui ont atteint l'équilibre. Il est ainsi vraisemblable que la dissociation d'hydrogène sulfuré est à cette basse température indépendante de la formation du sulfure de carbone puisque la vitesse de dissociation de l'un est plus grande que la vitesse de formation de l'autre. C'est à ce fait qu'il faut attribuer la grande quantité de soufre libre, qu'on obtient à basse température, ainsi que nous l'avons fait remarquer plus haut.

Ces expériences ont donc montré que la décomposition de l'hydrogène sulfuré n'est pas assez forte ici pour pouvoir être utilisée industriellement.

Le coefficient de décomposition (36) :

$$\chi = \frac{\text{H}^2}{\text{H}^2\text{S} \times \text{H}^2}$$

(rapport entre la quantité d'hydrogène sulfuré décomposé et la quantité d'hydrogène sulfuré primitive) était maximum à 900 degrés, avec une valeur

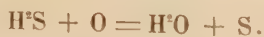
de 0,271 ce qui signifie que 27,1% de l'hydrogène sulfuré mis en œuvre était décomposé. L'augmentation de ce coefficient doit être très rapide au-dessus de cette température mais en même temps la dissociation du sulfure de carbone est rapidement augmentée (28). A 1.300-1.400 degrés la décomposition de l'hydrogène sulfuré serait satisfaisante, mais la plus grande partie du sulfure de carbone serait décomposée, on obtiendrait ainsi beaucoup de soufre, mais pour obtenir ce dernier à partir de l'hydrogène sulfuré, on possède des méthodes beaucoup moins coûteuses.

Action de l'oxygène et du charbon sur l'hydrogène sulfuré

Lorsqu'on fait passer de l'hydrogène sulfuré à travers un tube contenant du charbon chauffé au rouge, on n'obtient pas un rendement en sulfure de carbone qui légitime un emploi industriel.

Il y a lieu d'essayer cette réaction combinée avec d'autres, qui soient susceptibles de décomposer l'hydrogène sulfuré.

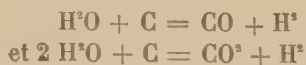
H²S peut être brûlé en présence d'une quantité limitée d'oxygène, même à basse température, pour donner de l'eau et du soufre libre, selon la réaction :



Cette réaction, connue depuis longtemps, est appliquée industriellement pour récupérer le soufre de l'hydrogène sulfuré.

Nous avons pensé à réaliser cette réaction et à combiner en même temps le soufre mis en liberté avec du charbon, pour obtenir du sulfure de carbone.

Bien entendu, on doit alors s'attendre à une décomposition simultanée de l'eau par le charbon, suivant les réactions :



qui sont à la base de la fabrication du gaz à l'eau et qui ont été très bien étudiées.

Nous avons procédé à des expériences avec un mélange de 65 % d'hydrogène sulfuré et de 34 % d'hydrogène (avec de petites quantités d'acide carbonique et d'azote) ; à ce mélange nous avons fait traverser le tube rempli de charbon et chauffé à différentes températures.

Les expériences n'ont pas donné de résultats satisfaisants au point de vue industriel : ils éclairent cependant les phénomènes qui se passent lors de l'équilibre entre H^2S , CS^2 et H^2 en présence d'acide carbonique et d'oxyde de carbone.

La première partie du tube était chauffée à 400 degrés seulement, c'est dans cette partie qu'avait lieu l'oxydation de l'hydrogène sulfuré en eau et soufre libre. Dans la partie suivante, plus fortement chauffée, avait lieu la formation du sulfure de carbone. Mais l'eau provenant de la phase précédente réagit immédiatement sur le sulfure de carbone en le décomposant, comme l'ont montré nos recherches sur la décomposition du sulfure de carbone. Aussi,

bien que la proportion de l'hydrogène sulfuré décomposé soit considérable, on n'obtient pas davantage de sulfure de carbone qu'en travaillant avec de l'hydrogène sulfuré, sans oxygène.

Le mélange d'hydrogène sulfuré et d'oxygène étant très explosif, nous avons, pour éviter une explosion dans le gazomètre, utilisé le dispositif suivant : les gaz entraient dans le tube à réaction par un tube capillaire de 20 centimètres de longueur dont l'extrémité entrant dans le tube avait un orifice extrêmement étroit.

Dans ce tube se trouvait un fil de cuivre, qui occupait presque tout l'espace libre, mais n'allait pas jusque dans la partie capillaire se trouvant dans le tube à réaction. Grâce à cette précaution, on évitait que le mélange ne s'enflammât, et que la flamme ne se propageât du tube à réaction au gazomètre. Nous avons observé souvent dans le tube capillaire de petites explosions, qui n'amenèrent aucune perturbation dans la marche de l'expérience; les gaz étant refroidi par le fil de cuivre au-dessous du point d'inflammation, l'explosion ne pouvait pas se propager.

Dans ces expériences, les gaz sortant du réfrigérant passaient, avant de se rendre aux laveurs, dans un tube à chlorure de calcium, dont le poids augmentait par absorption d'eau, ce qui montre bien que la réaction se passait comme nous l'avons indiqué, c'est-à-dire que l'hydrogène sulfuré est oxydé en soufre et eau. L'eau n'était pas formée par l'hydrogène préalablement libéré, étant donné que dans

un mélange d'hydrogène et d'hydrogène sulfuré c'est ce dernier qui est tout d'abord oxydé par l'oxygène (37).

TABLE 11

	800°	900°
H ² S.....	23,7 %	23,3 %
CO ²	4,9 »	1,1 »
COS.....	1,1 »	0,7 »
CS ²	2,0 »	2,7 »
CO.....	36,5 »	37,4 »
H ²	31,8 »	32,8 »
T	0,38	0,50

La table 11 donne les résultats obtenus en travaillant avec le mélange dont nous avons parlé ci-dessus.

A 800 degrés, on a fait réagir 6.400 centimètres cubes de ce mélange et le tube à chlorure de calcium a retenu 0,12 gr. d'eau.

En faisant plusieurs séries d'expériences avec des mélanges dont la teneur en oxygène était plus forte que celle qui correspond à l'hydrogène sulfuré, nous n'avons pas trouvé trace de sulfure de carbone dans les gaz résultants.

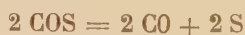
Action du gaz carbonique sur l'hydrogène sulfuré.

La réaction entre l'hydrogène sulfuré et l'acide carbonique a déjà été étudiée par Koehler (38), qui a trouvé qu'à la température du rouge vif ces gaz

réagissent pour donner de l'eau, de l'oxyde de carbone et du soufre libre, suivant la réaction :



Koehler suppose qu'il y a formation intermédiaire d'oxysulfure de carbone, qui se décompose en donnant de l'oxyde de carbone et du soufre :



A. Meyer et S. Schuster (30) ont obtenu le même résultat, mais ils avaient aussi remarqué la présence d'hydrogène dans les gaz provenant de la décomposition.

Pour compléter nos recherches, et comme nous ne trouvions aucune publication donnant une analyse complète des produits obtenus par cette réaction, nous avons fait la série suivante d'essais.

Le mélange original employé contenait 62,5 % d'hydrogène sulfuré et 37,5 % d'acide carbonique. En faisant traverser aux gaz un tube vide chauffé à 500 degrés on observe déjà une réaction assez notable. Outre les gaz primitifs, nous avons trouvé 1/2 % de sulfure de carbone, 1/2 % d'oxysulfure, 1 1/2 % d'oxyde de carbone et 4 % d'hydrogène. Dans la partie froide du tube à réaction quelques gouttes d'eau s'étaient condensées, et dans le réfrigérant une petite quantité de soufre. A cette température 5.000 centimètres cubes du mélange traversant le tube en cinquante cinq minutes et se rendant ensuite dans deux laveurs à pétrole ont donné 1/2 centimètre

cube de sulfure de carbone, ce qui, après distillation, a été vérifié au moyen de la réaction du xanthogénate de cuivre. Cette quantité correspond à une teneur de 2 % en sulfure de carbone dans les gaz obtenus.

A 900 degrés, 1.000 centimètres cubes du même mélange, traversant le tube en vingt-deux minutes, ont donné les résultats suivants :

TABLE 12

H ² S.....	42,0 %
CO ²	36,5 »
COS	2,7 »
CS ²	3,5 »
CO.....	5,2 »
H ²	6,2 »
T.....	0,31 »

et 0,031 gr. H²O et 0,04 gr. S.

Action de l'acide carbonique et du charbon sur l'hydrogène sulfuré.

Nous avons vu que l'hydrogène sulfuré et l'acide carbonique, en réagissant à haute température, donnent une certaine quantité de sulfure de carbone en même temps que se forment de l'eau et du soufre libre. La formation de soufre libre permet d'espérer que la réaction en présence de charbon sera plus favorable quant au sulfure de carbone; ce n'est cependant pas le cas, on ne trouve pas plus de sulfure de carbone en présence qu'en l'absence de

charbon. On peut expliquer ce fait par la présence de l'eau. Nos recherches sur la décomposition du sulfure de carbone par l'eau ont prouvé que la décomposition est plus rapide en présence de charbon.

Ainsi, bien qu'on puisse supposer — à cause de la décomposition plus poussée de l'hydrogène sulfuré, — qu'il s'est formé davantage de sulfure de carbone qu'en l'absence de charbon, la décomposition par l'eau de ce dernier, qui se forme et se décompose aussitôt, est plus rapide.

Nous avons obtenu les résultats suivants :

TABLE 13

	750°	900°
H ² S.....	36,0 %	33,5 %
CO ²	7,0 »	6,5 »
COS.....	1,0 »	1,0 »
CS ²	2,5 »	1,5 »
CO.....	34,0 »	40,0 »
H ²	13,0 »	10,0 »
(Résidu) N ²	6,5 »	7,5 »
T.....	0,86	0,24

9.350 centimètres cubes du mélange primitif, traversant le tube en deux heures ont donné dans les laveurs à pétrole une augmentation de volume de 1 centimètre cube.

La proportion entre CO² et CO ne correspond pas ici à celle qui a été déterminée par Boudouard lors de leur équilibre. Cela peut provenir de la très grande vitesse du courant gazeux, mais plus pro-

bablement du fait que les autres réactions ont modifié l'équilibre en faveur de CO^2 .

L'hypothèse la plus vraisemblable, c'est que l'oxyde de carbone se combine avec le soufre en formant de l'oxysulfure de carbone, qui se décompose à cette température élevée pour donner de l'acide carbonique et du sulfure de carbone (39) :



Action de l'oxyde de carbone sur l'hydrogène sulfuré.

D'après R. Meyer et S. Schuster (30), l'oxyde de carbone chauffé avec des vapeurs de soufre se combine facilement pour donner de l'oxysulfure de carbone, du sulfure de carbone et de l'acide carbonique en quantité variable avec la température. Nous avons pensé à réaliser cette réaction en partant non pas du soufre libre, mais de l'hydrogène sulfuré qui se décomposant à température élevée, soit seul, soit sous l'influence de l'oxyde de carbone, donnera le soufre nécessaire à la formation du sulfure de carbone. On a fait passer dans le tube un mélange de 57 0/0 d'hydrogène sulfuré avec 42 0/0 d'oxyde de carbone. Les résultats sont les suivants :

TABLE 14

	700°	850°
H ² S	43,5 %	50,0 %
CO ²	5,0 »	7,0 »
COS	1,0 »	1,0 »
CS ²	1,5 »	1,5 »
CO	40,0 »	28,0 »
H ²	6,0 »	12,0 »
T	0,40	0,43

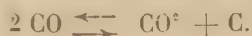
L'expérience réalisée à 850 degrés l'a été avec 1.375 centimètres cubes du mélange et en outre de 1.750 centimètres cubes de gaz elle a donné 0,08 gr. d'eau et une certaine quantité de soufre qui s'est condensé dans les parties froides du tube à combustion et dans les tubes reliés au réfrigérant.

Ces résultats laissaient espérer qu'en présence de charbon le rendement en sulfure de carbone serait satisfaisant, mais les causes qui ont déjà été indiquées dans le chapitre qui concerne l'action de l'acide carbonique, empêchent la formation en quantité intéressante.

Il y a lieu ici de faire une observation : la réaction donne une proportion entre le gaz carbonique et l'oxyde de carbone très différente de celle qui a été déterminée par Boudouard. Cette différence est beaucoup trop grande pour pouvoir provenir d'erreurs d'analyse. Nous trouvons ici beaucoup plus d'acide carbonique qu'il n'en correspondrait à l'équi-

libre gaz carbonique-oxyde de carbone, réalisé à cette température.

Au rouge vif, l'oxyde de carbone se décompose d'après l'équation :



Mais cette décomposition ne comporte que quelques millièmes (40). Nous devons chercher la cause de l'anomalie précédente dans la présence des autres gaz.

D'après Léwis et Lacey (41) le soufre se combine à l'oxyde de carbone pour donner de l'oxysulfure de carbone :



lequel se décompose au rouge pour donner du gaz carbonique et du sulfure de carbone :



La réaction globale serait donc :



Cette formule est confirmée par R. Meyer et S. Schuster (30) qui, en travaillant avec l'oxyde de carbone et les vapeurs de soufre en excès, ont trouvé que cette réaction était quantitative.

Il y a lieu aussi de remarquer que la proportion d'oxysulfure de carbone trouvée lors de nos expériences, est toujours beaucoup moins grande que celle obtenue par Lewis et Lacey (32), R. Meyer et S. Schuster (30), qui travaillaient avec l'oxyde de

carbone et les vapeurs de soufre, et A. Stock, W. Siecke et E. Rohland (31) qui ont étudié la décomposition de l'oxysulfure de carbone par la chaleur. Ces recherches ont été réalisées en l'absence d'hydrogène, tandis que dans les nôtres, la décomposition de l'hydrogène sulfuré donnait une certaine quantité d'hydrogène qui doit décomposer l'oxysulfure de carbone comme il décompose, ainsi que le montrera un chapitre suivant, le sulfure de carbone.

Action de l'oxyde de carbone et du charbon sur l'hydrogène sulfuré.

En faisant passer un mélange de 53 % d'hydrogène sulfuré avec 46 % d'oxyde de carbone sur du charbon chauffé à 650 degrés, et un mélange de 57 % d'hydrogène sulfuré et 43 % d'oxyde de carbone sur du charbon à 850 degrés, nous avons obtenu les résultats suivants :

TABLE 15

	550°	850°
H ² S.....	40,0 %	28,5 %
CO ²	7,0 »	4,5 »
COS.....	1,0 »	0,5 »
CS ²	1,5 »	2,0 »
CO.....	33,5 »	44,5 »
H ²	17,5 »	18,0 »
T.....	0,28	0,26

10.400 centimètres cubes du mélange employés à 550 degrés ont donné dans les laveurs à pétrole, 0,6 gr. de sulfure de carbone, ce qui montre bien que ce dernier se forme déjà à cette température quoique relativement basse.

Action de l'acide sulfureux sur l'hydrogène sulfuré.

L'influence du charbon chauffé sur le gaz sulfureux a donné lieu à d'importantes études. D'après Scheurer-Kestner (42), la réaction au blanc est la suivante :



D'après Berthelot (43), on obtient au rouge de l'oxyde de carbone, de l'acide carbonique, de l'oxysulfure de carbone et du sulfure de carbone.

Une étude particulière a été faite par B. Rassow et K. Hoffmann (9) qui faisaient passer le gaz sulfureux sur une couche de charbon desséché, chauffé au rouge faible ; ces auteurs ont trouvé en outre une certaine quantité d'hydrogène sulfuré et d'hydrogène libre, provenant de l'hydrogène lié chimiquement au charbon. En travaillant avec un courant assez lent, ils sont parvenus à décomposer parfaitement le gaz sulfureux ; les produits résultants étaient du soufre libre, du sulfure de carbone, de l'oxysulfure de carbone, de l'acide carbonique et de l'oxyde de carbone. La plus grande proportion de sulfure de carbone était obtenue à 800 degrés et à 900 degrés, elle

représentait 35 % du soufre mis en réaction. On peut mentionner ici que ces expériences donnent aussi un rapport acide carbonique-oxyde de carbone différent de celui de Boudouard. Ce qui confirme les résultats donnés plus haut, et permet de conclure que la présence de sulfure de carbone et d'oxysulfure de carbone influe fortement sur l'équilibre acide carbonique-oxyde de carbone en augmentant la proportion de gaz carbonique.

Comme il est possible d'obtenir directement du sulfure de carbone à partir de gaz sulfureux (bien que les réactions soient trop lentes pour pouvoir être appliquées industriellement) et comme la réaction entre le gaz sulfureux et l'hydrogène sulfuré :



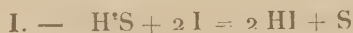
se produit déjà à basse température, nous avons pensé qu'en réalisant cette réaction en présence de charbon, on pourrait peut-être obtenir du sulfure de carbone en quantité satisfaisante.

Il n'était pas possible ici de mélanger les gaz dans un gazomètre, étant donné qu'ils réagissent en présence de l'eau suivant l'équation ci-dessus. Il y a lieu de trouver une autre méthode; le dispositif employé était le suivant:

L'hydrogène sulfuré provenant d'un gazomètre passait dans un laveur rempli d'eau pour contrôler la vitesse du courant gazeux puis dans des colonnes à chlorure de calcium; il se rendait de là dans une des branches d'un tube en T. Le gaz sulfureux, pro-

venant directement d'une bombe, passait dans deux laveurs à acide sulfurique qui achevaient de le dessécher et permettaient de contrôler son débit ; le gaz passait ensuite dans la deuxième branche du tube en T. La troisième branche de ce tube était reliée à des laveurs contenant des quantités connues d'une solution décimale d'iode ; de l'autre côté des laveurs on maintenait une faible dépression.

On peut ainsi faire passer le courant gazeux jusqu'à décoloration de l'iode dans le premier laveur ; on titre ensuite la solution d'abord avec une solution décimale d'hyposulfite de sodium puis avec une solution décimale de potasse. Les réactions sont les suivantes :



Ces réactions montrent qu'une molécule-gramme d'hydrogène sulfuré de même qu'une molécule-gramme de gaz sulfureux consomme une molécule-gramme d'iode ; c'est-à-dire que 1.000 centimètres cubes d'une solution décimale d'iode correspondent à 1.120 centimètres cubes soit d'hydrogène sulfuré, soit de gaz sulfureux. Mais d'après l'équation I, un équivalent d'hydrogène sulfuré donne deux équivalents d'acide, tandis qu'un équivalent de gaz sulfureux donne d'après l'équation II, quatre équivalents d'acide. Si nous désignons par a le nombre de centimètres cubes d'iode employés pour l'ensemble des gaz et par b le nombre de centimètres cubes de

potasse utilisée pour le titrage acidimétrique des solutions, par x le nombre de centimètres cubes d'iode utilisés pour l'hydrogène sulfuré, par y le nombre de centimètres cubes d'iode réduits par le gaz sulfureux, on a les relations suivantes :

$$\begin{aligned}x + y &= a \\ \text{et } x + 2y &= b \\ \text{d'où } x &= 2a - b \\ \text{et } y &= b - a ;\end{aligned}$$

Le nombre des centimètres cubes d'hydrogène sulfuré sera : $1,12 x$, celui des centimètres cubes de gaz sulfureux : $1,12 y$.

Après avoir ainsi déterminé les teneurs des gaz dans le mélange, nous avons réuni la troisième branche du tube en T au tube à réaction et nous avons commencé l'expérience. Les gaz résultants traversaient cette fois-ci, au lieu de solutions acides de sulfate de cuivre, trois laveurs remplis de solutions décimales d'iode, permettant de titrer selon la méthode décrite ci-dessus, l'hydrogène sulfuré et le gaz sulfureux ; toutes les autres déterminations étant faites comme précédemment.

On doit théoriquement employer un volume de gaz sulfureux pour deux volumes d'hydrogène sulfuré. Mais si on emploie, comme nous l'avons essayé, un mélange ainsi constitué, beaucoup de soufre se dépose et l'appareil est bouché. D'autre part, ce soufre n'est pas produit par réaction dans le tube

chauffé, mais se forme dans les tubes de communication et dans le réfrigérant, l'hydrogène sulfuré et le gaz sulfureux réagissant grâce à la présence de l'eau formée dans le tube laboratoire. Cette réaction secondaire est presque quantitative; en effet, l'analyse de la solution d'iode montrait qu'il ne passait que le gaz en excès avec une trace de l'autre. Aussi avons-nous dû changer les proportions et faire arriver du gaz sulfureux en quantité telle qu'il n'y eut plus aucun dépôt de soufre dans les tubes. En faisant passer dans l'appareil un mélange de 1.500 centimètres cubes d'hydrogène sulfuré et 280 centimètres cubes de gaz sulfureux à 850 degrés, nous avons obtenu des gaz dont l'analyse est donnée par la table 16 (sans tenir compte de l'azote).

TABLE 16 (850°)

	cc.	%
H ² S	1.390,0	65,4
SO ²	0,0	0,0
CO ²	80,0	3,7
COS.....	85,0	4,0
CS ²	100,0	4,8
CO.....	370,0	17,4
H ²	100,0	4,8
Total.....	2.125,0	100,1

On voit qu'ici le gaz sulfureux est complètement décomposé, mais que la proportion d'hydrogène sulfuré décomposé est moindre que quand ce dernier gaz est seul. On peut expliquer ceci par la grande

quantité d'eau qui doit se former lors de la réaction de l'hydrogène sulfuré et du gaz sulfureux sur le charbon et qui, même s'il est rapidement décomposé par le charbon, décompose, soit sous forme d'eau soit sous forme d'hydrogène le sulfure de carbone.

Toutes les expériences que nous avons réalisées pour fabriquer du sulfure de carbone à partir de l'hydrogène sulfuré, n'ont pas donné les résultats espérés. Il nous reste à chercher ce qui empêche la formation du sulfure de carbone à partir du soufre mis en liberté par la décomposition de l'hydrogène sulfuré. Il paraît probable que les causes en sont la formation simultanée de l'hydrogène, et si l'on travaille avec des gaz contenant de l'oxygène, la production d'eau.

C'est pourquoi, et parce que, comme nous l'avons vu, l'hydrogène est toujours présent lors de la fabrication du sulfure de carbone, nous avons étudié dans le chapitre suivant l'influence de l'eau et de l'hydrogène sur le sulfure de carbone.

RECHERCHES SUR LA DÉCOMPOSITION
DU SULFURE DE CARBONE
SOUS L'INFLUENCE
DE L'HYDROGÈNE ET DE L'EAU

Sulfure de carbone et hydrogène.

Les raisons données plus haut nécessitent l'étude des réactions entre le sulfure de carbone et l'hydrogène, entre le sulfure de carbone et l'eau.

Dans la littérature, nous ne trouvons que deux courtes notes à ce sujet. La première est celle de A. Cossa (44), qui a trouvé que l'hydrogène bien sec ne réagit pas sur le sulfure de carbone à température élevée, mais que la réaction se produit en présence de mousse de platine et donne de l'hydrogène sulfuré et du carbone.

R. Witzek (45), qui a étudié la purification du gaz d'éclairage, a trouvé que la décomposition du sulfure de carbone dans le gaz est due à l'influence de l'hydrogène et de l'eau. Ainsi, l'équilibre entre l'hydrogène et le sulfure de carbone n'a pas été étudié jusqu'ici. Pour déterminer cet équilibre, nous avons recueilli dans un gazomètre de l'hydrogène préparé par l'action de l'acide sulfurique dilué sur le zinc. Du

gazomètre, l'hydrogène se rend tout d'abord dans un laveur à eau de brome, destiné à oxyder les carbures d'hydrogène lourds qu'il pourrait contenir ; puis dans un laveur renfermant une solution concentrée de potasse destinée à absorber le gaz carbonique provenant de cette oxydation et les vapeurs de brome que les gaz peuvent avoir entraîné ; ils traversent ensuite deux colonnes à chlorure de calcium qui les dessèchent parfaitement, puis un laveur à sulfure de carbone, mis dans un bain d'eau où les gaz se saturent de vapeurs de sulfure de carbone ; la proportion de ces vapeurs peut être réglée par la température de l'eau du bain.

Les gaz, saturés de sulfure de carbone, passent dans le tube chauffé ; après réaction ils sont recueillis directement dans l'appareil à analyse des gaz ; pour éviter les pertes en hydrogène sulfuré, on a dosé ce dernier dans l'eau, liquide de garde de l'appareil ; la proportion n'en était pas considérable et l'erreur de ce chef est négligeable.

L'analyse est effectuée selon le processus précédemment décrit.

La vitesse du courant gazeux étant très faible, l'équilibre devait être atteint. Les résultats obtenus en faisant réagir l'hydrogène sur le sulfure de carbone en l'absence de charbon sont réunis dans la table 17.

TABLE 17

	450°	600°	850°
100 cc. en minutes.....	16,0	30,0	18,0
H ² S	2,0 %	11,0 %	33,0 %
CO ²	0,0 »	0,0 »	trace
COS	0,8 »	0,8 »	0,6 %
CS ²	10,0 »	6,7 »	5,5 »
CO	0,0 »	0,0 »	0,0 »
H ²	86,2 »	79,4 »	60,0 »
T	3,82	5,00	2,39

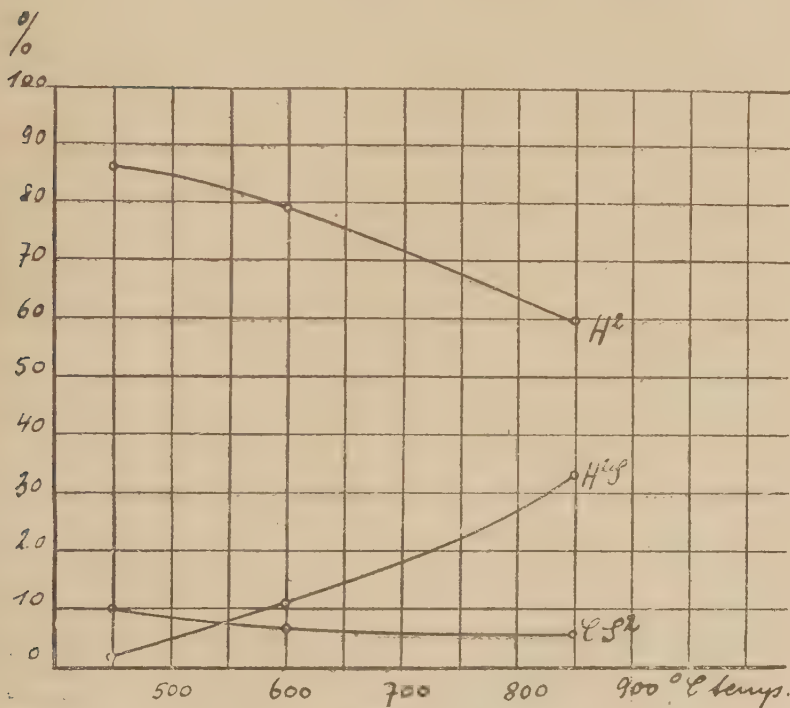


Fig. 2

On peut remarquer que, contrairement aux résultats de A. Cossa, la réaction a lieu.

Le début de la formation d'hydrogène sulfuré a lieu à 450 degrés. Mais, pour donner raison à Cossa, on peut supposer qu'une trace d'oxygène, ou d'eau, pouvait être présente, bien que nous n'ayons pas trouvé d'oxygène dans l'hydrogène et que le gaz ait été contrôlé après passage dans les colonnes à chlorure de calcium. Cependant, des traces d'oxy-sulfure de carbone dans les gaz résultants permettent de conclure à la présence d'une impureté oxygénée, provenant peut-être du sulfure de carbone pur. Mais la décomposition du sulfure de carbone, ou, pour mieux dire, la formation de l'hydrogène sulfuré, est bien due à l'hydrogène, parce qu'une trace d'impureté ne peut donner 33 % d'hydrogène sulfuré. On peut supposer une action catalytique de cette impureté. Mais nous pensons que la décomposition s'effectue directement sous l'influence de l'hydrogène, sans aucune catalyse. Il est certain que dans la pratique, on n'aura jamais de l'hydrogène aussi pur que celui avec lequel nous avons travaillé, c'est-à-dire que dans une préparation industrielle l'hydrogène décomposera toujours le sulfure de carbone.

Action de l'hydrogène sur le sulfure de carbone en présence de charbon.

Les mêmes expériences, réalisées en présence de charbon de bois, ont donné les résultats réunis dans la table 18.

TABLE 18

	380°	520°	780°	850°
100 cc. en minutes	28,0	19,0	19,0	13,0
H ² S.....	9,0 %	63,5 %	77,5 %	74,0 %
CO ²	2,0 »	2,0 »	1,0 »	1,7 »
COS.....	1,5	2,5 »	1,5 »	2,3 »
CS ²	12,5 »	6,0 »	5,0 »	4,0 »
CO.....	0,0 »	0,8 »	3,5 »	3,5 »
H ²	72,0 »	23,8 »	13,0 »	12,3 »
T.....	6,68	3,36	2,78	1,72
$\frac{H^2S}{CS^2}$	0,72	1,58	15,50	18,50
$\frac{H^2S}{H^2}$	0,80	2,54	5,96	6,17

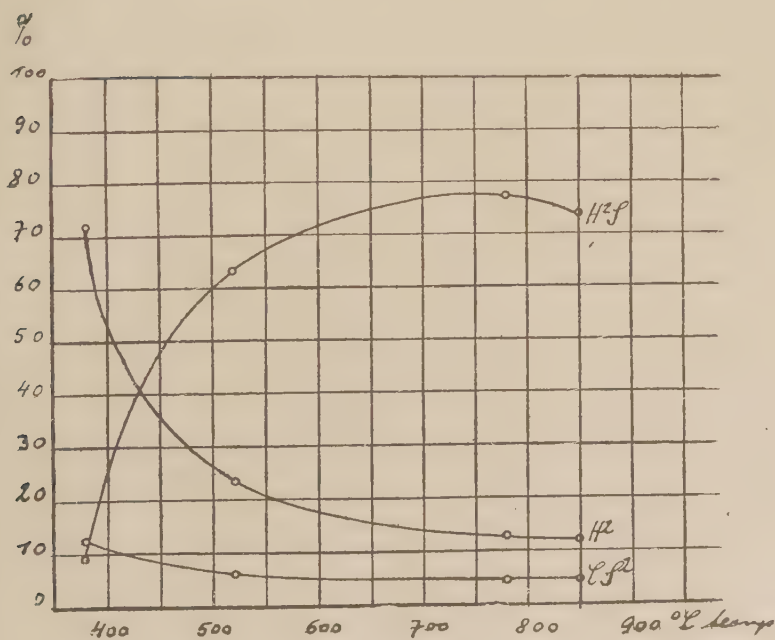


Fig. 3

Il est remarquable que la formation d'hydrogène sulfuré en présence de charbon commence déjà à 380 degrés. On doit supposer une influence catalytique du charbon ou des gaz dégagés par le charbon. Les gaz oxygénés proviennent de l'oxygène lié chimiquement au charbon.

Action de l'eau sur le sulfure de carbone.

Les études citées plus haut de R. Witzek ont montré que les très petites quantités de sulfure de carbone contenues dans le gaz d'éclairage se décomposent suivant la réaction :



Cet auteur a trouvé que la décomposition atteint à 402 degrés 25 % et à 600 degrés 56 % du sulfure de carbone, mais qu'elle n'est pas encore complète à 700 degrés.

Au cours de nos expériences, nous avons éprouvé quelques difficultés à charger de la vapeur d'eau de vapeurs de sulfure de carbone; on ne pouvait travailler avec un gaz incondensable, qui entraînerait les vapeurs de sulfure et la vapeur d'eau; on ne pouvait pas non plus faire traverser à la vapeur d'eau un laveur contenant du sulfure de carbone; ce dernier se serait aussitôt évaporé. Nous avons dû utiliser le dispositif suivant :

On fait bouillir de l'eau dans un ballon muni d'un bouchon à deux trous. Dans l'un de ces trous passe

le tube d'un « tube à brome » rempli de sulfure de carbone; on peut, au moyen du robinet, régler la vitesse d'arrivée de ce liquide. Pour éviter que le sulfure ne tombe goutte à goutte dans l'eau, l'extrémité du tube d'arrivée était bouchée avec un bouchon de liège entouré d'une toile, qui dépassait le tube, afin que le sulfure de carbone imbibant la toile et entouré de vapeur d'eau s'évaporât et se mélangeât régulièrement avec la vapeur d'eau.

En faisant passer le mélange de vapeur dans le tube chauffé sans charbon, nous avons obtenu les résultats suivants :

TABLE 19

	330°	800°
	—	—
H ² S	10,0 %	33,5 %
CO ²	30,0 »	23,5 »
COS.....	5,0 »	13,5 »
CS ²	—	10,0 »
CO.....	—	11,7 »
H ²	—	5,4

A 380 degrés, la décomposition est déjà très considérable. L'eau condensée est trouble et devient laiteuse, elle contient beaucoup de soufre libre.

A 380 degrés, nous avons obtenu 10 centimètres cubes de gaz, nous n'avons pu en faire une analyse complète.

On observe ici deux phénomènes remarquables. Tout d'abord, la forte teneur en acide carbonique par

rapport à l'oxyde de carbone, à 800 degrés. En outre, la présence d'une grande quantité d'oxysulfure de carbone, produit que R. Meyer et S. Schuster (39) n'ont pas trouvé en faisant réagir le sulfure de carbone et l'eau. Nous avons aussi observé que l'oxysulfure de carbone se décompose sous l'influence de l'eau.

Action de l'eau sur le sulfure de carbone en présence de charbon.

Les expériences précédentes nous obligent à examiner l'eau condensée, qui contient du soufre et a absorbé des gaz. C'est pourquoi nous avons dû modifier notre appareil. A ce réfrigérant nous avons adapté un tube en T, dont une des branches permettait le dégagement des gaz tandis que l'autre, pouvant être fermée par un robinet, se rendait dans une éprouvette à pied. Il était ainsi possible de prélever des gaz lors de chaque phase, en évitant la présence d'un excès de gaz provenant d'une autre phase. Si à une température donnée on remplissait la burette de l'appareil d'analyse des gaz, et que l'on chassait ces gaz dans l'air sans cesser le contact avec le tube d'arrivée des gaz, on pouvait être sûr, en prenant un deuxième échantillon du gaz, que ce dernier provenait uniquement de la réaction à cette température.

D'autre part, en fermant le tube de prélèvement des gaz et en ouvrant le robinet du tube se rendant

dans l'éprouvette on pouvait éliminer complètement le liquide condensé, et en changeant de récipient, en prendre un nouvel échantillon.

Pour ces expériences, nous avons pris un charbon déjà utilisé, donc déjà combiné avec du soufre. Au commencement de l'expérience à 200 degrés, on remarque un fort dégagement de gaz, l'eau est tout à fait trouble, laiteuse, par suite du soufre qu'elle contient. Le gaz qui se dégage décolore une solution d'iode, mais ne donne aucun précipité dans une solution acide de sulfate de cuivre ; il contient donc du gaz sulfureux, mais est exempt d'hydrogène sulfuré. On peut expliquer ce phénomène par la présence d'oxygène dans l'appareil, au commencement de l'expérience, tant libre qu'absorbé par le charbon, d'autant plus qu'après un certain temps le dégagement de gaz cesse complètement, que l'eau condensée devient parfaitement claire, en même temps que des gouttes de sulfure de carbone se condensent.

Cette eau donne, avec la solution acide de sulfate de cuivre, un trouble brun-jaunâtre, bien différent d'un précipité de sulfure de cuivre. Il est certain que ce trouble ne vient pas de l'hydrogène sulfuré. Nous pensons avoir rencontré ici la combinaison décrite par P. Sabatier et Espil : « Les vapeurs de sulfure de carbone passant avec l'hydrogène à 180 degrés sur le nickel fournissent un produit volatil d'odeur fétide, qu'on n'a pu encore condenser et qui est peut-être $H^2 = C(SH)^2$: il précipite les sels de cuivre en brun-jaunâtre. »

A 250 degrés, l'eau condensée commence de nouveau à être laiteuse, à cause du soufre qu'elle contient. Cette eau ne donne aucun précipité avec une solution de sulfate de cuivre, mais décolore une solution d'iode, ce qui indique la présence de gaz sulfureux exempt d'hydrogène sulfuré. A 320 degrés on a le même résultat. A 350 degrés, l'eau condensée est encore troublée, mais commence à donner un précipité noir avec la solution de sulfate de cuivre ce qui prouve que, dans le tube se forment en même temps le gaz sulfureux et l'hydrogène sulfuré, qui réagissent ensuite l'un sur l'autre en donnant du soufre libre, mais que l'hydrogène sulfuré est alors en excès.

Jusqu'ici le dégagement gazeux est très faible et, en même temps que l'eau, se condensent des gouttes de sulfure de carbone.

A 380 degrés, le liquide condensé est parfaitement limpide, il donne avec la solution de sulfate de cuivre un fort précipité ; cela indique une haute teneur en hydrogène sulfuré exempt de gaz sulfureux. Le dégagement des gaz devenait brusquement très important à cette température. En trois minutes, 50 centimètres cubes se dégageaient. A 600 degrés, 100 centimètres cubes se dégageaient en trois minutes.

TABLE 20

	380°	600°
H ² S	65,0 %	71,0 %
CO ²	25,0 »	23,0 »
COS.....	4,0 »	1,0 »
CS ²	4,0 »	4,0 »
CO.....	0,0 »	0,0 »
H ²	1,0 »	1,0 »
CS ² décomp	8,6 ²	9,00
CS ² intact		
$\frac{H^2S}{CS^2}$	16,25	17,75

Nous n'avons pas fait d'expériences aux températures plus élevées, parce que nous considérons la décomposition du sulfure de carbone comme pratiquement complète dès 380 degrés ; du moins les résultats obtenus à 600 degrés ne diffèrent pas sensiblement des résultats obtenus à 380 degrés, si nous calculons le rapport entre le sulfure de carbone inattaqué. A 380 degrés, les gaz contenant du soufre, H²S et COS, provenant du sulfure de carbone forment 69 % du mélange, correspondant à 34,5 % de sulfure de carbone. A 600 degrés ces gaz forment 72 % du mélange, correspondant à 36 % de sulfure de carbone. Le rapport entre le sulfure de carbone décomposé et le sulfure de carbone inattaqué est respectivement de 8,63 et 9,00.

Un phénomène remarquable est l'absence à 600 degrés de l'oxyde de carbone, la présence de l'hydro-

gène en faible quantité seulement. Or, d'après l'équilibre régissant la composition du gaz à l'eau produit par l'action de l'eau sur le carbone à 600 degrés, la quantité d'oxyde de carbone obtenu dépasse celle de l'acide carbonique. Bien que nous sachions par les études faites sur le gaz à l'eau que les grands excès d'eau influent sur l'équilibre dans le sens de la formation de gaz carbonique, nous ne pouvons expliquer ainsi l'absence complète d'oxyde de carbone. On peut vraisemblablement supposer que cela provient des réactions suivantes (47) :



CONCLUSIONS

La nature du charbon de bois a la plus grande influence sur le rendement de la fabrication du sulfure de carbone. On doit toujours travailler avec le meilleur charbon, avec celui qui contiendra le moins possible d'hydrogène, d'oxygène et même d'azote. Presque tout l'hydrogène contenu dans le charbon se dégage sous forme d'hydrogène sulfuré. Ceci représente une très forte perte, étant donné qu'un kilogramme d'hydrogène contenu dans le charbon cause la perte de 16 kilogrammes de soufre (sans tenir compte des petites quantités d'hydrogène libre qui se dégage et dont nous parlerons tout à l'heure).

La présence d'oxygène cause deux sortes de pertes. Tout d'abord, une perte en charbon, parce que l'oxygène se dégage sous forme d'oxyde de carbone, d'oxysulfure de carbone et d'acide carbonique. Un kilogramme d'oxygène cause la perte sous forme d'oxyde de carbone ou d'oxysulfure de carbone de trois quarts de kilogramme de carbone et sous forme d'acide carbonique d'un tiers de kilogramme environ. Si nous considérons, d'après les analyses des gaz, qu'un tiers de l'oxygène se dégage comme oxyde ou oxysulfure de carbone et le reste comme acide car-

bonique, un kilogramme d'oxygène provoquera la perte d'un demi-kilogramme de carbone. Les mêmes considérations font voir qu'un kilogramme d'oxygène fait perdre deux tiers de kilogramme de soufre comme oxysulfure de carbone, un tiers des gaz oxygénés étant constitué par de l'oxysulfure de carbone. Une partie de l'oxygène provient de l'absorption par le charbon, c'est celle que les analyses de charbon révèlent.

Si nous considérons que 100 kilogrammes de sulfure de carbone exigent pour leur formation 20 kilogrammes de charbon de bois environ, la présence dans le charbon de 1 % d'hydrogène cause une perte de 3,2 % de soufre ; 1 % d'oxygène fait perdre 0,13 % de soufre et 0,1 % de carbone. L'influence de l'oxygène n'est donc pas très grande.

En dehors de ces pertes directes causées par ces éléments, il y en a qui sont, pour ainsi dire, indirectes : L'hydrogène, l'oxygène et l'azote contenus dans le charbon provoquent le dégagement d'une certaine quantité de gaz incondensables. Ces gaz entraînent avec eux une quantité de sulfure de carbone correspondant à la tension de vapeur de ce dernier, à la température des gaz sortant de l'appareil : Mais, à 12 degrés (température basse, qui n'est pas toujours atteinte dans les usines) cette tension est de 215 millimètres de Hg. correspondant à une teneur de 28 % en volume ; 1 litre des gaz formés enlève 390 centimètres cubes de vapeur ou 1,126 gr. de sulfure de carbone.

Un kilogramme d'hydrogène donne 11.200 litres de gaz (hydrogène libre et hydrogène sulfuré). Un kilogramme d'oxygène donne 1.400 litres d'oxyde ou d'oxysulfure de carbone ou 700 litres de gaz carbonique. Un kilogramme d'azote donne 800 litres de gaz. D'après les considérations précédentes, 1 % d'hydrogène contenu dans le charbon donnera 2.600 litres de gaz, 1 % d'oxygène donnera 186 litres de gaz, 1 % d'azote 160 litres, le tout, rapporté à 100 kilogrammes de sulfure de carbone.

Parexemple: Mariller(17) donne l'analyse moyenne suivante des charbons de bois de commerce :

C 89,14 %, H 2,82 % O 6,07%, N 1,97 %.

Si l'on considère que 20 kilogrammes de ce charbon donnent 100 kilogrammes de sulfure de carbone, les pertes sont les suivantes.

Par 2.82 % hydrogène	7.332 l. gaz, contenant	9.00 (!) k. soufre
— 6.07 — oxygène..	1.129 — —	0.79 —
— 1.97 — azote.....	313 —	—
Total.....	8.774 l. gaz, contenant	9.79 k. soufre

Les pertes directes sont ainsi de 9,79 kgr. de soufre pour 100 kilogrammes de sulfure de carbone. D'autre part, pour 100 kilogrammes de sulfure de carbone se sont dégagés 8.774 litres de gaz qui se saturent à 12 degrés des vapeurs de sulfure de carbone dont elles enlèvent 3.420 litres, soit 3,85 kilogrammes.

Les pertes inévitables si on emploie ce charbon, seront, pour 100 kilogrammes de sulfure de car-

bone obtenus, de 9,79 kgr. de soufre et 3,85 kgr. de sulfure de carbone : avec 100 kilogrammes de soufre on obtiendra seulement 102 kilogrammes de sulfure de carbone au lieu de 118. Industriellement on travaille souvent avec un charbon de qualité inférieure et à une température finale plus élevée, ce qui diminue encore beaucoup le rendement.

On peut récupérer la plus grosse partie des vapeurs de sulfure de carbone par lavage des gaz dans un liquide approprié (35).

Bien entendu, le charbon doit être absolument exempt d'humidité.

Il est impossible d'obtenir directement du sulfure de carbone à partir de l'hydrogène sulfuré dégagé dans les fabrications, à cause de l'équilibre entre l'hydrogène sulfuré, le sulfure de carbone et l'hydrogène.

Les seuls moyens de diminuer ces pertes, outre l'utilisation d'un charbon aussi pauvre que possible en hydrogène, est de travailler à la température la plus haute possible, de manière à décomposer le plus possible d'hydrogène sulfuré en sulfure de carbone ou soufre libre et hydrogène libre ; et à décomposer aussi l'oxysulfure de carbone en sulfure de carbone et acide carbonique.

Les travaux précédemment publiés disent que l'on doit maintenir la température à un certain point, pour obtenir un rendement maximum à cause de la décomposition à haute température du sulfure de carbone déjà formé. C'est une erreur générale-

ment répandue à cause de l'autorité des savants qui l'ont prononcée. Cependant la décomposition du sulfure de carbone déjà formée ne diminue pas le rendement industriel parce que les produits de décomposition restent dans l'usine, le carbone dans la cornue et le soufre dans le sulfure de carbone d'où il sera régénéré lors du raffinage. La décomposition diminue seulement la proportion du sulfure de carbone au soufre lors de l'équilibre, mais en même temps la vitesse de réaction est considérablement augmentée par l'élévation de température de telle sorte que la quantité de sulfure de carbone produite par unité de temps sera fortement augmentée. La quantité de soufre libre qui sort de la cornue sera bien entendu augmentée aussi et pour éviter que l'appareil ne se bouche, on devra employer les tuyaux encore plus larges que maintenant ; il serait peut-être même meilleur de revenir à la condensation séparée, comme on l'employait aux premiers temps de la fabrication du sulfure de carbone.

Afin de pouvoir travailler aux températures plus élevées il y aura lieu de chercher des matières pour la construction des cornues. On a abandonné l'usage des cornues de terre cuite mais l'industrie des matières réfractaires est aujourd'hui assez développée pour pouvoir fournir des cornues satisfaisantes et rendre possible l'abandon des cornues en fonte.

Les pertes autres que celles qui ont fait l'objet de

ce travail ne sont pas très considérables. Une certaine quantité de soufre se combinera avec les parois doublés de chamotte pour donner SiS^2 ou Me^2SiS^3 .

Les cornues de fonte sont aussi attaquées par le soufre qui donne du sulfure de fer. Les quantités perdues par les fuites des appareils et lors du chargement du charbon sont très petites. Une certaine quantité de soufre reste aussi dans le charbon qui est déchargé des cornues lors du nettoyage. Toutes ces quantités sont négligeables, par rapport aux pertes causées directement et indirectement par les gaz.

Ces travaux ont été effectués dans le Laboratoire de Recherches de Chimie de l'Université de Paris. Qu'il nous soit permis d'adresser nos sincères remerciements à Monsieur le Professeur V. Anger qui nous a accueilli avec tant d'amabilité et dont les bienveillants conseils ont été pour nous d'un précieux secours. Nous sommes aussi particulièrement reconnaissant à M. M. Chabrié et A. Guillet d'avoir bien voulu s'intéresser à nos travaux.

Vu et approuvé :
Paris, le 17 Juin 1926
Le Doyen de la Faculté des Sciences,
M. MOLLIARD

Vu et permis d'imprimer :
Le Recteur de l'Académie de Paris
P. LAPIE

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté:

PYROMÉTRIE.

Vu et approuvé:

Paris, le 17 Juin 1926.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

M. MOLLIARD

Vu et permis d'imprimer:

Le Recteur de l'Académie de Paris,

P. LAPIE.

